Série E
N° d'ordre :
55

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Victor MARIAN
Assistant à l'Université de Cluj (Roumanie).

1re THÈSE. — Les points de Curie ferromagnétiques et la saturation absolue de quelques alliages de nickel

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 juillet 1936 devant la Commission d'examen

MM. Pierre WEISS . . . . *Président.*
H. FORESTIER . . . . } *Examinateurs.*
L. NÉEL . . . . . }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
1936

Série E
N° d'ordre :
55

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Victor MARIAN
Assistant à l'Université de Cluj (Roumanie).

1re **THÈSE.** — Les points de Curie ferromagnétiques et la saturation absolue de quelques alliages de nickel.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 juillet 1936 devant la Commission d'examen

MM. Pierre WEISS . . . . *Président.*
H. FORESTIER . . . . } *Examinateurs.*
L. NÉEL . . . . . }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen..... A. DANJON, Professeur d'astronomie.

Doyen honoraire.. E. BATAILLON.

Professeurs honoraires..... E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRÉCHET, H. GAULT, M. GIGNOUX L. HACKSPILL, E. DE MARGERIE, G. RIBAUD, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

Professeurs.....

P. WEISS.....	Physique générale.
E. ROTHÉ.....	Physique du Globe.
H. OLLIVIER.... .	Physique générale.
C. HOUARD	Botanique.
E. TERROINE.....	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie.
R. THIRY.....	Mécanique rationnelle.
G. CERF..... .	Analyse supérieure.
G. DUBOIS.....	Géologie et Paléontologie.
P. FLAMANT.....	Calcul différentiel et intégral.
E. CORNEC	Chimie générale.
P. DE BEAUCHAMP.	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE....	Biologie générale.
R. ROMANN	Chimie minérale et Chimie physique.
G. FOEX..... .	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN	Chimie organique.
H. CARTAN.	Mathématiques générales.
H. CHERMEZON...	Botanique.
G. REMPP.....	Physique du Globe.
J. LACOSTE.....	Physique du Globe.
H. WEISS	Physico-Chimie du Pétrole.
G. HUGEL	Chimie du Pétrole.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Maîtres de conférences.....

CH STAEHLING ..	Chimie appliquée.
P. SOLEILLET ...	Physique mathématique
R. BONNET.....	Physique et Chimie biologiques.
A. ROUSSEL.... .	Mathématiques générales.
A. CHRÉTIEN ...	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE.	Botanique.
R. HOVASSE.. ..	Biologie générale.
P. A. REMY	Zoologie.
H. FORESTIER	Chimie.
L. NÉEL....	Physique générale.
R. HOCART.....	Minéralogie.
A. WEIL	Mathématiques.

Secrétaire . .... G. CUVIER

A Monsieur Pierre WEISS

Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548005_0007

LES POINTS DE CURIE FERROMAGNÉTIQUES ET LA SATURATION ABSOLUE DE QUELQUES ALLIAGES DE NICKEL

Par Victor MARIAN

INTRODUCTION

§ 1. **But du travail.** — Je me suis proposé dans ce travail d'étudier la variation du point de Curie ferromagnétique et de la saturation absolue des alliages binaires du nickel avec des métaux non magnétiques en fonction du titre, dans le cas simple de solutions solides, et de comparer les deux phénomènes entre eux.

Il est bien connu que dans certains alliages de nickel qui forment des solutions solides le point de Curie et le moment magnétique moyen s'abaissent en même temps en fonction du métal ajouté. Ainsi Alder (1) a trouvé que dans les Ni-Cu le point de Curie et le moment atomique moyen s'abaissent linéairement avec la teneur en cuivre. Le point de Curie est situé au zéro absolu et le moment est nul pour le même titre de 60 o/o at. Cu. Le parallélisme entre les deux phénomènes a été observé aussi par Sadron (2) pour les Ni-Cr.

Il paraît donc légitime de se demander si le parallélisme entre les deux phénomènes, observé par ces auteurs est un

phénomène général dans les solutions solides des alliages de nickel, ou s'il est limité à ces deux cas isolés ? Cette question semble d'autant plus intéressante qu'on sait, d'autre part, que dans les Ni-Mn le point de Curie s'abaisse tandis que le moment augmente en fonction du titre en manganèse.

§ 2. **La saturation absolue.** — On déduit le moment atomique des ferromagnétiques de la détermination de la saturation absolue. C'est le moment magnétique de l'unité de masse de la substance quand tous les aimants élémentaires sont parallèles, c'est-à-dire quand la substance se trouve au zéro absolu, dans un champ infini. Pour un élément ferromagnétique on obtient alors le moment atomique en divisant la saturation absolue par le nombre des atomes qu'il contient. Dans le cas d'un alliage, ce procédé conduit à un moment moyen.

Des mesures de la saturation absolue ont été effectuées par Alder (1) sur les Ni-Cu, par Weiss et Forrer (3) sur le Ni, le Fe, les Ni-Co, Co-Fe, etc., par Peschard (4) sur les Ni-Fe. Ch. Sadron (2) a étudié les solutions solides des alliages du Ni ou du Co, et Fallot (5) celles du Fe.

§ 3. **Les interprétations des moments atomiques dans les alliages ferromagnétiques.** — Alder a interprété ses résultats sur les Ni-Cu en admettant qu'au titre de 60 o/o at. Cu correspond une combinaison définie Ni^2Cu^3. La même interprétation a été adoptée par Peschard (4) pour les Ni-Fe.

Forrer (6) a exposé une méthode de discussion des moments dans les alliages, basée sur la variation $\Delta\mu$ de moment par atome remplacé. Cette grandeur est donnée par la pente de la courbe des moments en fonction du titre. Il admet que, dans les alliages, les éléments constituants peuvent exister avec divers moments et que l'atome substitué peut modifier le moment des atomes qui l'entourent. Il

discute, par cette méthode, la variation des moments dans les Ni-Fe, Ni-Co, Co-Fe et Ni-Cu.

Sadron (2) a déterminé le moment moyen des solutions solides de nombreux métaux dans le nickel et le cobalt. Son argumentation porte spécialement sur les solutions peu concentrées où la variation du moment moyen avec le titre est linéaire. Dans ces conditions, il a pu admettre que les éléments constituants de l'alliage n'interviennent que par un seul moment, qui est égal au moment du métal pur. Il interprète les variations du moment moyen d'un alliage de nickel par exemple, par la loi des mélanges entre les moments de deux constituants. Comme le moment du nickel est connu, on obtient celui du métal dissous par l'extrapolation de la droite des moments moyens jusqu'à 100 o/o du métal ajouté. Le point où cette droite coupe l'ordonnée donne le moment du métal. Sadron est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les éléments situés dans une même colonne du système périodique des éléments ont le même moment atomique.

2° Les moments atomiques des éléments de la ligne horizontale du nickel varient d'une manière régulière en fonction du nombre atomique.

Néel (7) donne une interprétation des phénomènes magnétiques dans les alliages, basée sur la considération des énergies mutuelles individuelles des porteurs de moments voisins, remplaçant le champ moléculaire uniforme. En supposant que les moments des constituants restent inaltérés dans les alliages il peut rendre compte de la variation de la saturation absolue dans les solutions solides.

Dorfman (8) et Stoner (9) attribuent les moments ferromagnétiques aux spins des électrons. Mais ici la difficulté consiste dans le fait que les moments des éléments ferromagnétiques ne sont pas des multiples entiers du magnéton de Bohr. Ainsi le moment ferromagnétique du nickel est de

0,6 μ_B environ. Ces auteurs ont cherché à rendre compte de cet état de choses au moyen d'hypothèses dont le caractère commun est d'admettre l'existence dans le nickel d'un certain nombre d'atomes porteurs de moments tandis que d'autres en sont dépourvus. La cause d'une telle répartition des atomes en deux catégories échappe actuellement. Les théories de ces deux auteurs aboutissent à la conclusion : par l'introduction d'un élément étranger dans le nickel, le moment de celui-ci s'abaisse proportionnellement au nombre des électrons de valence de l'élément ajouté. L'abaissement par électron ajouté est d'un magnéton de Bohr.

§ 4. **Le point de Curie ferromagnétique.** — Le point de Curie est la température à laquelle disparaît l'aimantation spontanée, dans un champ nul. On l'appelle, avec Forrer (10), point de Curie ferromagnétique Θ_f, pour le distinguer du point de Curie paramagnétique Θ_p, donné par la loi de Curie-Weiss. Dans le présent travail, c'est uniquement le point de Curie ferromagnétique dont il est question.

Pour la détermination expérimentale du point de Curie, il faudrait opérer dans un champ nul, mais à cause de l'anisotropie des cristaux élémentaires, la direction de l'aimantation spontanée est distribuée au hasard, de sorte que l'aimantation échappe à l'observation. Un champ faible de 300-500 œrsted est suffisant pour surmonter l'effet de l'anisotropie cristalline et orienter l'aimantation spontanée. On doit éviter de se servir de champs forts à cause du paramagnétisme variable, très fort dans la région du point de Curie, qui viendrait masquer la chute de l'aimantation spontanée.

§ 5. **La variation du point de Curie dans les alliages de nickel.** — La dépendance des points de Curie dans les alliages était jusqu'à présent une question ouverte. Les mesures effectuées sur les alliages de nickel n'étaient pas suffisantes

ni assez cohérentes pour permettre des conclusions nettes.

Les mesures d'Alder (1) sur les Ni-Cu indiquent une variation linéaire du point de Curie en fonction de la teneur en cuivre. Chevenard (11) a déterminé par l'anomalie de la courbe du pouvoir thermoélectrique les points de Curie, situés au-dessus de la température ordinaire, des Ni-Cu, Ni-Mn, Ni-Al et Ni-Cr. Il trouve que pour ces alliages le point de Curie s'abaisse linéairement en fonction du titre en métal ajouté. Pour les Ni-Pd, Néel (7) trouve une variation parabolique. Sadron (2) constate pour les Ni-Cr un abaissement linéaire, tandis que pour les Ni-Mo et Ni-W il trouve un point de Curie indépendant de la teneur en métal dissous ou même s'élevant un peu avec elle.

Des interprétations théoriques des points de Curie ont été données par Forrer (12) et Néel (7).

§ **6. Plan du travail.** — La mesure des points de Curie présente une difficulté sérieuse, observée déjà par Curie (13) : la transformation magnétique n'est pas brusque même dans les éléments ferromagnétiques. Les courbes aimantation-température présentent, aux basses températures, une branche presque horizontale qui se continue dans la région du point de Curie dans une branche linéaire fortement inclinée. Mais le ferromagnétisme ne disparaît pas complètement et après la chute rapide il reste un résidu qui donne une sorte de « queue ». Cette « queue » n'a sans doute pas une cause unique. En partie elle est due au paramagnétisme très fort dans le voisinage du point de Curie, mais il peut intervenir aussi un véritable étalement du point de Curie provenant de ce que certaines parties de la substance, pour des raisons peu connues, physiques et chimiques, s'écartent par leurs propriétés de la partie principale. Dans le cas du nickel pur, une courte extrapolation de la branche inclinée vers l'axe des températures donne le point de Curie avec une bonne précision (fig. 1, courbe *a*).

Si, au contraire, on a un mélange de deux ferromagnétiques qui possèdent des points de Curie différents, on obtient une courbe de la forme *b*, fig. 1. Et puisqu'on cherche la température où le ferromagnétisme disparaît, on trouve le point de Curie le plus élevé. Si, par exemple, dans un alliage de nickel des particules de nickel ne sont pas dis-

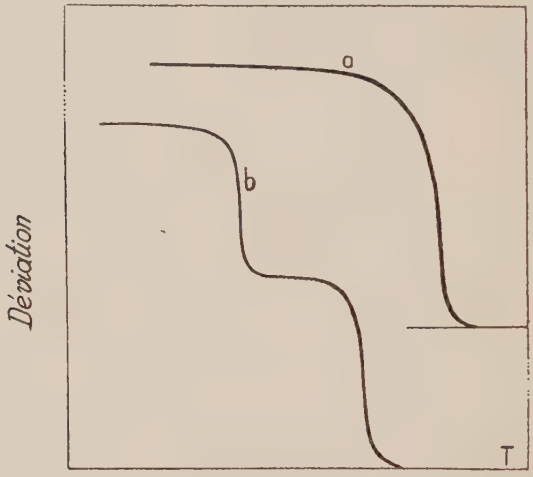

Fig. 1. — Courbe aimantation-température d'un ferromagnétique pur (*a*) et d'un mélange (*b*).

soutes, on trouvera le point de Curie du nickel. Si par des recuits prolongés on peut rendre l'alliage bien homogène, le point de Curie déterminé expérimentalement s'abaissera. La mesure du point de Curie peut ainsi nous renseigner sur l'état de l'alliage. Il est par conséquent important qu'une mesure du point de Curie d'un alliage précède la détermination d'un moment atomique, par exemple.

Anticipant sur les résultats, je mentionne ici que j'ai trouvé le point de Curie du nickel dans quelques séries d'alliages préparés par Sadron et dont il avait étudié la saturation absolue (Ni-Zn, Ni-Mo, etc.). Il était donc nécessaire

de reprendre la détermination de la saturation absolue sur des alliages plus homogènes. Je me suis donc proposé dans ce qui suit :

a) de contrôler à l'aide des points de Curie l'homogénéité des alliages de nickel existant dans le laboratoire, et de préparer, le cas échéant, de nouveaux alliages plus homogènes ;

b) de déterminer le point de Curie de ces alliages et le moment atomique des alliages contrôlés par le point de Curie.

§ 7. **Principe de discussion des résultats.** — On verra, au cours de ce travail, que la variation du point de Curie en fonction du titre est en général linéaire ou approximativement linéaire, ce qui est un moyen précieux de discussion des propriétés des alliages. En effet, elle permet l'extrapolation vers le titre dont le point de Curie est au zéro absolu. Mais la variation du moment dans ces mêmes alliages est aussi linéaire et permet l'extrapolation vers le titre de moment nul. Très souvent les deux titres coïncident.

On peut exprimer ces résultats de différentes manières.

a) En général, le titre de l'alliage pour lequel le point de Curie est au zéro absolu peut être exprimé par une formule chimique simple de la forme Ni^xMe^3. De même le titre de l'alliage de moment atomique nul sera exprimé par une formule analogue Ni^yMe^3. On constate que dans la plupart des cas les deux formules sont identiques, donc $x = y$. Ce mode d'expression est compatible avec les interprétations suivantes : on peut admettre (Alder) que Ni^xMe^3 ou Ni^yMe^3 est un alliage non ferromagnétique et que les alliages moins riches en métal ajouté sont des solutions solides de cet alliage dans le nickel.

Mais on peut aussi supposer (Sadron) que le nickel garde son moment de $3\mu_w$ et le métal possède un moment μ égal à $x = y\ \mu_w$ qui se place parallèlement ou antiparallèlement à celui du nickel.

b) Pour les moments on peut, suivant Forrer (6), utiliser la pente $\Delta\mu$ de la droite de moments moyens exprimée en magnétons de Weiss. Cette pente est en général négative. Cette manière d'exprimer les résultats est aussi simple et en permet une discussion facile. En effet, en ajoutant la valeur $\Delta\mu$ au moment du nickel μ_{Ni} et en admettant que les atomes de nickel conservent leur moment, on obtient le moment du métal ajouté exprimé en magnétons de Weiss. On a donc :

$$\mu_{Ni} + \Delta\mu = \mu_{Me} \text{ ou } 3 + \Delta\mu = \mu_{Me}$$

Sans attacher une réalité physique aux moments atomiques des éléments ainsi obtenus on peut employer avantageusement ce langage introduit dans la discussion des moments.

D'après la théorie de Dorfman et celle de Stoner, on attend une pente négative $\Delta\mu$ multiple entier de 5, donc $\Delta\mu = -5n$, où n désigne le nombre des électrons de valence du métal ajouté.

J'exprimerai les résultats en donnant la pente $\Delta\mu$ des moments moyens, la formule symbolique Ni^xMe^3 de l'alliage dont le point de Curie est situé au zéro absolu, ainsi que la formule Ni^yMe^3 de l'alliage dont le moment atomique moyen s'annule. Je vais, en particulier, comparer les résultats sur la variation des moments en fonction du titre avec la conclusion des théories de Dorfman et de Stoner.

CHAPITRE PREMIER

Techniques diverses. Les méthodes de mesure.

§ 8. **Préparation des alliages.** — J'ai employé en partie les alliages de nickel qui existaient déjà au laboratoire, préparés par divers auteurs et dont des autres propriétés magnétiques ont été déterminées. Je donnerai pour chaque alliage la provenance à l'occasion de la discussion détaillée des résultats. Une autre partie des alliages a été préparée par moi-même. J'ai employé du nickel en boules, qui nous a été fourni gracieusement par la Mond Nickel C°.

J'ai préparé les alliages à l'aide du four de Ribaud (14) opérant dans le vide, qui est d'usage courant à Strasbourg. Les fusions ont été faites à partir des éléments constituants, soit par induction directe quand il s'agissait de quantités importantes (25-50 g.), soit indirectement au moyen d'un creuset de graphite, pour des quantités plus petites (2-5 g.). Les alliages ont été fondus, pour la plupart, deux fois.

Dans beaucoup de cas j'ai déterminé la composition des alliages par la synthèse. Il s'agit surtout d'alliages à point de Curie très élevé. Plus souvent j'ai fait appel à l'analyse chimique. Suivant le cas, les analyses ont été faites par Hœpfner à Hambourg, à l'Institut de l'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble, au Laboratoire Métallurgique et Industriel S. A. E. Crépin à Rouen, aux Aciéries électriques d'Ugines, ou aux Établissements Marret, Bonin, Lebel et Guieu, à Paris.

J'ai recuit tous les alliages dans le vide. Ils ont été chauffés à 1 000° C. pendant deux heures, puis refroidis lentement

jusqu'à la température ordinaire. La durée de refroidissement était, suivant le cas, d'un à trois jours. Pour les alliages dont la limite de solution solide est voisine du nickel pur, mais qui forment à haute température une solution solide même pour des titres élevés en métal ajouté, on peut conserver l'état des hautes températures par la trempe. Ces alliages ont été chauffés à une température située au-dessus de la courbe de transformation, d'habitude à 1 000° C., pendant une heure et ensuite trempés dans l'huile à la température ordinaire ou dans l'eau à 0° C.

§ 9. L'appareil pour la mesure des points de Curie. — Lorsqu'on ajoute au nickel une substance non magnétique, le point de Curie s'abaisse en général. Mais le point de Curie du nickel lui-même est situé assez bas (631° K.). Il en résulte qu'on est conduit à mesurer des points de Curie aux basses températures. Dans ce but, j'ai construit et mis au point, en collaboration avec R. Forrer (15), un nouvel appareil simple pour la mesure des points de Curie. Cet appareil a l'avantage de permettre l'utilisation d'un thermomètre à mercure ou à pentane, plus sensible aux basses températures que le couple thermo-électrique employé d'habitude dans les appareils existants.

Le principe de l'appareil est le suivant : Au voisinage immédiat du récipient du thermomètre se trouve un petit aimant en fer à cheval, dont l'entrefer est fermé par la substance à étudier (fig. 2). L'ensemble est enfermé dans un tube de cuivre à côté duquel se trouve un magnétomètre. Un dispositif à échelle permet une lecture commode de la déviation. Pour ne pas être gêné par les champs des électro-aimants voisins, il est avantageux d'employer le magnétomètre symétrique de Forrer (16), qui est astatique même dans les champs non uniformes au premier degré. Si la température s'élève à partir de l'air liquide, par exemple, le petit aimant restant ouvert, on observe sur l'échelle un

déplacement lent du spot du magnétomètre (fig. 3, courbe *ab*). Si, au contraire, l'aimant est fermé par une substance ferromagnétique, l'influence de l'aimant sur le magnétomètre sera fortement diminuée jusqu'au point de Curie de cette substance. En portant en ordonnées la déviation du magnétomètre, on trouve maintenant la courbe *cde* (fig. 3), qui représente l'aimantation de la substance à partir d'un zéro variable avec la température, donné par *ab*.

L'emploi d'un aimant symétrique à trois pôles (fig. 4)

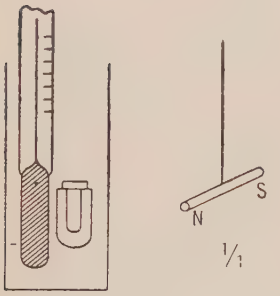

Fig. 2.

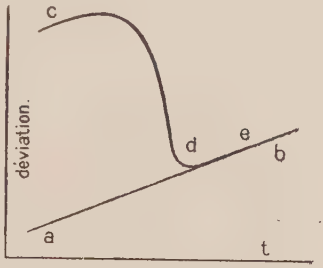

Fig. 3.

permet de s'affranchir de cet inconvénient. A cause de sa symétrie l'aimant n'a aucune influence sur le magnétomètre même quand la température varie. L'appareil possède donc un zéro fixe. Si l'on ferme maintenant deux des pôles du petit aimant par une substance ferromagnétique et si l'on chauffe l'ensemble, le magnétomètre donnera une courbe qui mesure le flux passant par la substance.

Il s'agit de déterminer à l'aide de la courbe obtenue le point de Curie d'un alliage de nickel. Mais pour un grand nombre de ces alliages, la courbe présente une chute assez lente. Il faut donc déterminer le point de Curie par l'étude de la courbe observée, ce qui est possible seulement si la déviation du magnétomètre est approximativement proportionnelle à l'intensité d'aimantation de l'alliage. Ceci est le

cas si l'alliage n'est traversé que par une partie du flux de l'aimant. Pour la vérification expérimentale, j'ai fermé l'un des entrefers de l'aimant par des fils minces de nickel de même épaisseur en nombre croissant et j'ai observé la déviation du magnétomètre. J'ai trouvé qu'au commencement les déviations sont proportionnelles au nombre des fils déposés (fig. 5). Par ce procédé on obtient aussi une indication approximative sur la quantité de la substance qu'il faut appliquer sur l'aimant pour obtenir une déviation con-

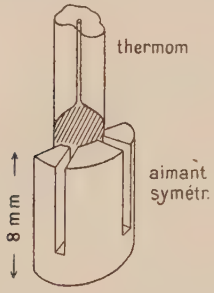

Fig. 4. — L'aimant symétrique.

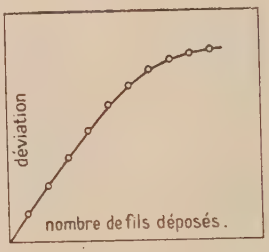

Fig. 5. — La proportionnalité entre la déviation du magnétomètre et le nombre des fils déposés.

venable. Un des avantages de cet appareil consiste dans le fait qu'il suffit d'une très petite quantité (une fraction de gramme) de la substance à étudier.

L'appareil peut être utilisé dans tout l'intervalle à partir des plus basses températures jusqu'au point de Curie du nickel. Pour les mesures aux basses températures, j'ai utilisé un thermomètre à pentane dont la graduation s'étend de — 200° à — 20° C. et, pour les températures plus élevées, divers thermomètres à mercure. Tous ces thermomètres ont été vérifiés par comparaison avec un thermomètre à résistance de platine de Heræus. Afin d'assurer un bon équilibre thermique entre le thermomètre, l'aimant et la substance, je les ai entourés d'une feuille de cuivre.

§ 10. **La marche des expériences.** — J'ai opéré aux basses températures de la manière suivante. J'ai mis le tube de cuivre contenant le petit aimant fermé par l'échantillon à étudier et le thermomètre à pentane dans un tube en pyrex tout près du magnétomètre. En mettant de l'air liquide dans le récipient j'ai refroidi extérieurement le tube de cuivre jusqu'à la température de l'air liquide. La température dans l'intérieur du tube reste constante jusqu'à l'évaporation complète de l'air liquide et ensuite elle s'élève lentement et régulièrement. On observe la déviation du spot sur l'échelle, de degré en degré, jusqu'à ce que le magnétomètre revienne au zéro. Les courbes ainsi obtenues sont des courbes correspondant à l'échauffement, par conséquent elles donnent la disparition de l'aimantation. Je n'ai donc déterminé les points de Curie à basse température que par échauffement.

Pour les alliages dont le point de Curie est situé entre la température ordinaire et celle du nickel pur, j'ai employé pour le chauffage un four de cuivre de 12 mm. de diamètre intérieur, 83 mm. de longueur et ayant des parois épaisses de 5 mm. L'enroulement du four est bifilaire, en nichrome. Pour éviter l'influence de la variation du courant de chauffe sur le magnétomètre, j'ai employé le courant alternatif du réseau. Dans cette région des températures, j'ai tracé tant les courbes de chauffage que celles de refroidissement. Par un chauffage et refroidissement lent on obtient des courbes très voisines l'une de l'autre, ce qui démontre la réversibilité des alliages. La courbe de refroidissement est déplacée vers les températures plus élevées. Cependant, le déplacement reste de l'ordre de 2°, de sorte qu'en prenant la moyenne de deux courbes, l'erreur provenant de ce déplacement se trouve au-dessous de 1°.

§ 11. **Discussion des courbes.** — Les courbes aimantation-température des alliages du nickel présentent une physionomie différente de celle du nickel pur, et la détermination

du point de Curie est plus difficile. Pour la clarté de l'exposé je vais grouper dans ce qui suit les courbes des alliages du nickel en quatre classes différentes et donner les caractéristiques de chacune d'elles.

A la classe A (fig. 6, courbe A) appartiennent les courbes qui présentent au voisinage du point de Curie une chute très rapide comparable à celle du nickel pur. La disparition

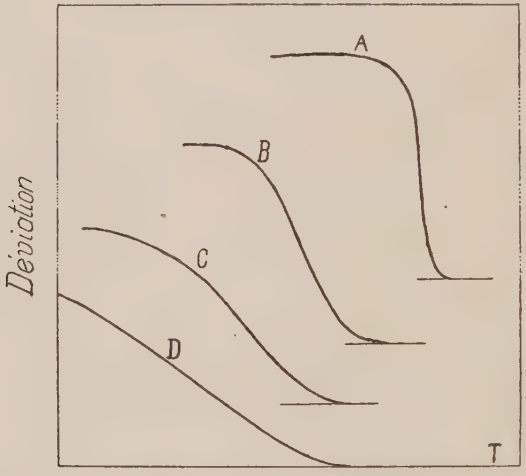

Fig. 6. — Divers types de courbes thermiques dans les alliages du nickel.

de l'aimantation a lieu dans un intervalle de température assez restreint (5°-20° C.) et la « queue » est courte, ne dépassant pas 10° C.

Les courbes de la classe B (fig. 6, courbe B) montrent une branche moins inclinée. L'intervalle de température de la disparition de l'aimantation est plus grand (20°-40° C.). De même la « queue » est aussi plus longue (20°-40° C.).

Les courbes de la classe C (fig. 6, courbe C) possèdent une branche peu inclinée et encore plus longue, la région de la disparition de l'aimantation s'étendant sur un intervalle de

30° à 60° C. environ. La « queue » est aussi plus longue et occupe un intervalle de 15° à 30° C. Il est d'ailleurs bien difficile de distinguer nettement les deux parties, car la transition de l'une à l'autre est effacée.

Enfin dans la classe D (fig. 6, courbe D) entrent les courbes qui possèdent une branche très peu inclinée et extrêmement longue qui s'étend sur un intervalle supérieur à 60° C. On ne peut faire pour ces courbes aucune distinction entre la branche inclinée et la « queue ». Il est évident que pour ces courbes il est à peu près impossible de donner une valeur pour le point de Curie.

§ 12. **Le rôle de la non-homogénéité des alliages.** — Le fait que dans les ferromagnétiques purs la disparition de l'aimantation au point de Curie est très rapide tandis que pour les alliages elle est plus lente, nous conduit à penser que dans les solutions solides la disparition lente de l'aimantation pourrait être causée par la non-homogénéité des alliages. En effet, on sait que lors de la solidification d'un alliage, même si le refroidissement est lent, l'équilibre entre les deux phases n'est pas parfait pratiquement et l'homogénéisation n'est pas réalisée complètement. Il en résulte que la concentration n'est pas la même dans toute la masse. Mais à chaque concentration correspond un autre point de Curie, de sorte qu'un alliage possède en réalité une infinité de points de Curie, ce qui provoque l'étalement de la courbe. La courbe s'étale d'autant plus que l'alliage est moins homogène.

Un fait expérimental qui confirme cette hypothèse est le suivant. Supposons que le titre d'un alliage non homogène dépasse la limite de la solution solide. Dans ce cas l'alliage est constitué par un mélange de l'alliage limite avec un corps non magnétique. On obtient pour un tel alliage le point de Curie de la limite de la solution solide. Mais puisque la partie non ferromagnétique ne semble jouer aucun

rôle dans la disparition de l'aimantation, le mélange doit se comporter comme une substance d'autant plus homogène que le titre de l'alliage dépasse davantage celui de la limite de solution solide. En effet, on verra au cours de ce travail que pour les alliages qui possèdent une limite de solution solide (Ni-Al, Ni-Sb), dans la région de la solution solide les courbes aimantation-température ont une branche inclinée qui est d'autant plus étalée que la teneur en métal ajouté est plus grande. Par contre, au delà de la limite de solution solide, les courbes présentent une chute de plus en plus rapide quand la teneur en métal ajouté augmente. Ce fait, qui est nouveau, est difficile à interpréter par des considérations autres que celle de la non-homogénéité des alliages.

§ 13. **La détermination du point de Curie.** — Si, par des recuits prolongés, on rend les alliages plus homogènes, on s'attend à ce que la chute de la branche inclinée soit plus rapide. De nombreuses expériences que j'ai faites mettent cette propriété en évidence. Avant le recuit, la branche inclinée de la courbe est allongée (fig. 7, courbe *a*), tandis qu'après le recuit la chute de l'aimantation dans la région du point de Curie est plus rapide (fig. 7, courbe *b*). Si l'on pouvait, par des recuits de plus en plus prolongés, obtenir un alliage parfaitement homogène, la détermination du point de Curie de l'alliage serait assez facile et la valeur obtenue assez précise.

Mais, en général, l'homogénéisation s'arrête à une certaine limite qui varie d'un alliage à l'autre. On peut alors donner une valeur approximative pour le point de Curie. Considérons la courbe *a* de la fig. 7 ; par extrapolation de la branche inclinée, on obtient un point de Curie trop élevé. On pourrait prendre comme point de Curie la valeur correspondant au milieu de la branche inclinée de cette courbe. Il est facile de démontrer que cette valeur est trop petite. En effet, la courbe obtenue après le recuit de l'alliage (fig. 7,

courbe *b*) montre que le point de Curie déterminé par l'extrapolation est situé plus bas, tandis que le milieu de cette branche est situé plus haut que celui de la courbe de l'alliage non recuit. Il semble donc logique d'admettre que le point de Curie est situé entre le milieu de la branche inclinée et la valeur obtenue par l'extrapolation de cette branche pour l'alliage bien recuit.

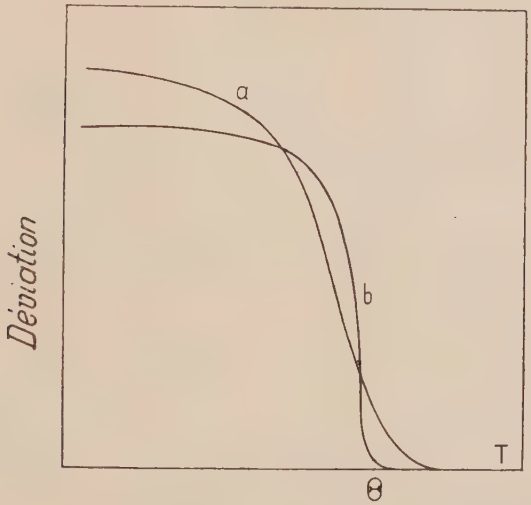

Fig. 7. — Influence du traitement thermique (homogénéisation) sur la détermination du point de Curie.

De même, l'étude des courbes indique qu'on ne peut pas prendre comme point de Curie la température de leur point d'inflexion parce que, d'une part, cette valeur n'est pas toujours assez bien marquée et, d'autre part, sa position par rapport à la branche inclinée varie irrégulièrement. Il faut encore remarquer qu'on ne peut pas adopter comme point de Curie la température de la disparition complète des dernières traces du ferromagnétisme parce qu'on ferait une erreur très grande par excès.

Je vais donner dans ce qui suit pour le point de Curie : *a*) la valeur obtenue par l'extrapolation de la branche inclinée de l'alliage recuit ; et *b*) la valeur correspondant au milieu de cette branche. La différence entre ces valeurs nous renseigne aussi sur la confiance qu'on doit attribuer à ces déterminations. Plus l'alliage est homogène, plus les deux valeurs sont voisines. Pour le nickel pur, la différence ne dépasse pas 2° à 3°, tandis que pour les alliages non homogènes elle peut atteindre les valeurs extrêmes de 80° à 90°.

§ **14. La méthode de mesure de la saturation absolue.** — La méthode ainsi que les appareils que j'ai utilisés pour la mesure des moments atomiques sont ceux que Weiss et Forrer (3) ont imaginés et mis au point. Je renvoie donc pour tout ce qui concerne la description des appareils et les détails d'opérations expérimentales au travail de ces auteurs, ainsi qu'au travail de Ch. Sadron (2). Je rappelle seulement les principes de la méthode.

On sait que l'aimantation σ est une fonction de H et de T ; en maintenant constante l'une des deux variables, on peut étudier σ en fonction de l'autre. On arrive donc à la saturation absolue $\sigma_{\infty,0}$, par une série des mesures dans divers champs H et à diverses températures T.

§ **15. La loi d'approche en fonction du champ.** — P. Weiss (17) a établi qu'à une température quelconque l'approche de l'aimantation vers la saturation est hyperbolique. Dans la région voisine de la saturation, elle est donnée par la formule :

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{H} \right).$$

La constante a mesure la dureté magnétique de la substance et est très variable. Si on porte sur un graphique σ_H en fonction de $\frac{1}{H}$ on obtient une droite dont l'inclinaison

donne a et qui coupe l'axe des σ_H en σ_∞. Les vérifications expérimentales ont montré (3, 4) que la loi d'approche est valable à toute température éloignée du point de Curie.

§ 16. **L'aimantation parasite.** — Cependant, une difficulté se présente souvent dans l'application de cette loi. Déjà Peschard (4) a remarqué que pour certains ferronickels irréversibles dans les champs forts, la valeur de l'aimantation devient plus grande que ne le prévoit la loi. Il en conclut à un paramagnétisme superposé au ferromagnétisme. Weiss et Forrer (18) ont rencontré le même phénomène, qu'ils appellent aimantation parasite, pour le nickel au-dessus de la température ordinaire. Sadron (2) a trouvé l'aimantation parasite dans tous les alliages du nickel étudiés par lui. Il a été conduit à établir les lois qualitatives suivantes :

1° l'aimantation parasite décroît rapidement quand la température s'abaisse, et

2° elle augmente beaucoup, à température constante, en fonction du pourcentage du métal introduit dans le nickel.

Ces résultats se trouvent confirmés dans le présent travail. Mais on verra au cours de ce travail que le point de Curie s'abaisse aussi avec le pourcentage du métal introduit. On pourrait donc résumer les deux lois en une seule :

L'aimantation parasite augmente quand on s'approche du point de Curie.

Il semble donc que l'aimantation parasite soit due au voisinage du point de Curie. Par conséquent, la loi hyperbolique ne serait valable que pour des températures éloignées du point de Curie. Ceci se confirme par le fait remarqué par Weiss et Forrer, et par Sadron que l'aimantation parasite tend à s'annuler au zéro absolu.

§ 17. **La loi d'approche en fonction de la température.** — Dans un champ constant, l'aimantation augmente quand T

diminue. Weiss et Forrer (3) ont déduit de l'expérience la loi d'approche quadratique :

$$\sigma = \sigma_0 (1 - AT^2)$$

où A est une constante.

F. Bloch (19) a déduit théoriquement, en appliquant à des températures très basses la théorie du ferromagnétisme de Heisenberg, la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - BT^{\frac{3}{2}}\right).$$

Des mesures très précises ont été faites par Fallot (5) pour vérifier cette loi. Il en résulte que pour le nickel la loi en T^2 est valable à partir de la température ordinaire jusqu'à 90° K. ; aux températures plus basses, la droite en T^2 reste au-dessous des valeurs expérimentales, l'erreur sera par défaut. La loi en $T^{\frac{3}{2}}$ est valable à partir des températures les plus basses jusqu'à 180° K. environ. La validité de la loi en $T^{\frac{3}{2}}$ cesse du côté des températures élevées, pour le nickel à une température plus basse (220° K.) que pour le fer, ce qui est bien explicable puisque le point de Curie du nickel est situé plus bas (358° C.) que celui du fer (770° C.).

Les points de Curie des alliages du nickel étant situés plus bas que celui du nickel pur, il en résulte que la limite supérieure de la validité de la loi en $T^{\frac{3}{2}}$ se déplace vers des températures encore plus basses. On est donc conduit, si on veut utiliser la loi en $T^{\frac{3}{2}}$, à faire une variation thermique à des températures très basses et pour un domaine assez restreint de températures. Mais à ces températures les difficultés expérimentales augmentent considérablement, de sorte qu'il est préférable de faire une variation thermique à partir de la température de l'air liquide vers la température

ordinaire. Alors la loi en T^2, qui a un domaine de validité plus étendu, s'impose.

On peut encore présenter sous la forme suivante les arguments en faveur de l'utilisation pratique de la loi en T^2 pour les alliages du nickel : La loi de Bloch a été établie en considérant que le point de Curie de la substance est assez élevé, et que la variation thermique aux basses températures est extrêmement petite. Considérons maintenant un alliage de nickel dont le point de Curie se trouve au-dessous de la température ordinaire. A cause du voisinage du point de Curie, la variation thermique devient grande, même pour les températures plus basses. On est donc en dehors des limites de la validité de la loi en $T^{\frac{3}{2}}$ et on ferait une erreur par excès en l'appliquant. J'ai donc employé pour tous les alliages étudiés la loi en T^2.

§ 18. **Détermination de la saturation absolue.** — Les lois d'approche nous permettent de déterminer la saturation absolue. Pour les alliages qui ont un point de Curie au-dessus de 400° K., j'ai procédé de la manière suivante : Si l'on admet que la limite supérieure de la validité de la loi en T^2 est proportionnelle au point de Curie, on peut prendre comme limite pour ces alliages une valeur qui reste au-dessus de 200° K. Il suffit alors d'étudier la variation de σ en fonction du champ seulement pour deux températures différentes T_1 et T_2 situées au-dessous de 200° K. La loi d'approche donne pour chacune la saturation σ_{∞,T_1} et σ_{∞,T_2} correspondante. En appliquant aux valeurs obtenues la loi en T^2 on obtient par extrapolation vers $T = 0$ la saturation absolue $\sigma_{\infty,0}$. J'ai employé comme températures T_1 et T_2 celle de l'azote liquide (77° K.) et celle de la neige carbonique (194° K.).

Si, par contre, l'alliage a un point de Curie situé au-dessous de 200° K., une étude plus détaillée de la variation

thermique est nécessaire. L'étude de la variation thermique dans différents champs montre qu'il est préférable de prendre cette variation dans des champs très forts. J'ai choisi comme champ constant le champ extérieur H = 19 010 oersted. Ici une précaution s'impose. Dans ce champ très fort, les lectures sont affectées de l'aimantation parasite ; si l'aimantation parasite restait la même à chaque température, l'extrapolation vers le zéro absolu donnerait une valeur trop élevée de la saturation. Mais l'aimantation parasite décroît rapidement avec la température en disparaissant au zéro absolu, de sorte que, par extrapolation, on obtient la saturation $\sigma_{H,0}$.

L'examen de la loi d'approche en fonction du champ montre que la différence entre la valeur de l'aimantation pour le champ extérieur H = 10 010 oersted et pour H = ∞, différence qui dépend de la dureté a, est de quelques o/o. C'est afin d'éliminer la petite erreur possible due à la variation de a et pour diminuer l'influence de l'aimantation parasite, que j'ai préféré étudier la loi d'approche à la température de l'azote liquide. En ajoutant au $\sigma_{H,0}$ la différence entre la valeur de l'aimantation dans le champ de H = 19 010 oersted et H = ∞, on obtient pour ces alliages à points de Curie bas, la valeur de la saturation absolue $\sigma_{\infty,0}$.

§ **19. Calcul du moment atomique moyen.** — Dans le cas d'un alliage de nickel avec un élément de masse atomique M le moment atomique moyen est donné par le produit de la saturation absolue $\sigma_{\infty,0}$ de l'alliage, exprimée en unités C.G.S., par le poids atomique moyen P_m de l'alliage. P_m est donné par la formule :

$$P_m = \tau M + (1 - \tau)Ni$$

où τ est le titre atomique de l'alliage. On sait qu'entre le titre atomique τ et le titre spécifique t d'un alliage existe la relation :

$$\tau = \frac{tNi}{t(Ni - M) + M}.$$

Comme d'habitude, j'exprimerai les moments atomiques moyens en magnétons de Weiss, qu'on obtient en divisant la valeur du moment magnétique exprimé en unités C.G.S., par 1 125,6. La variation du moment atomique sera exprimée en fonction du titre atomique τ de l'alliage, de même que la variation du point de Curie.

§ **20. Les erreurs sur le moment.** — D'une manière générale, l'erreur augmente avec la teneur en métal ajouté. Elle est due surtout à l'extrapolation de la loi d'approche en fonction du champ et à celle de la variation thermique. Pour les alliages de titre très faible en élément ajouté, l'erreur ne dépasse pas 2 ou 3 o/oo, tandis que pour les alliages qui possèdent un point de Curie situé au-dessous de la température ordinaire elle dépasse même 1 o/o. Les moments des alliages ayant un point de Curie situé au-dessous de 200° K. sont affectés d'une erreur de 3-4 o/o.

CHAPITRE II

Les nickel-cuivre.

§ **21.** — J'exposerai dans ce qui suit les résultats obtenus, en commençant avec les Ni-Cu qui se prêtent le mieux à des interprétations nettes.

J'ai employé pour la préparation des alliages, du cuivre électrolytique à 99,958 o/o cuivre qui contient comme impureté principale 0,005 o/o fer. Certains de ces alliages ont été analysés gracieusement aux Usines de Boisthorel. La différence entre la synthèse et l'analyse est très petite.

§ **22. Résultats et discussion.** — A. *Point de Curie.* — Les courbes aimantation-température des alliages contenant entre o et environ 12 o/o at. de cuivre appartiennent à la classe A. Les alliages plus riches en cuivre jusqu'à la concentration de 35 o/o at. de cuivre environ présentent des courbes qui appartiennent à la classe C, et les courbes des alliages de concentrations encore plus fortes entrent dans la catégorie D.

Le tableau I donne en températures absolues les résultats sur le point de Curie Θ_f. Dans la colonne des Θ_f les chiffres entre parenthèses représentent la température correspondant au milieu de la branche inclinée, représentés dans la fig. 8 par la pointe des petites flèches, tandis que les chiffres à droite de cette colonne sont les valeurs obtenues par l'extrapolation de la branche inclinée de la courbe. Ces dernières valeurs sont représentées dans la figure 8 par des triangles. Enfin la dernière colonne du tableau I donne les différences entre les deux valeurs.

TABLEAU I

Synthèse		Analyse		Θ^0K		Différence
t	τ	t	τ			
1,08	1,0	1,09	1,01	(617)	619	2
3,2	3,0	3,24	3,01	(594)	600	6
6,5	6,0	6,01	5,58	(565)	574	9
9,68	9,0	9,74	9,05	(531)	538	7
12,8	12,0	12,63	11,78	(496)	501	5
19,2	18,0	18,85	17,67	(437)	452	15
26,5	25,0	26,39	24,87	(363)	383	20
36,81	35,0	—	—	(248)	263	18
41,1	39,18	—	—	(183)	228	35
50,0	48,0	—	—	—	113	—

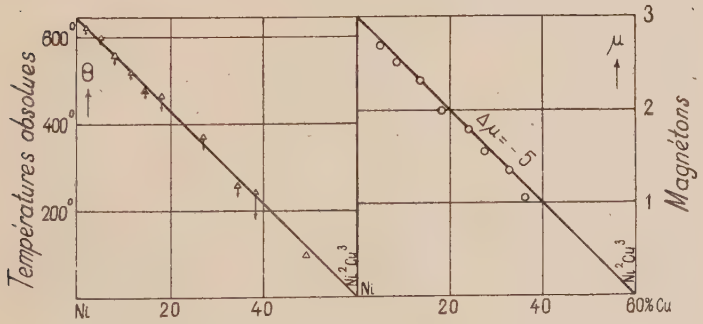

Fig. 8. — Points de Curie et moments moyens des nickel-cuivre.

On constate que tant les valeurs obtenues par l'extrapolation que celles données par le milieu de la branche inclinée des courbes se placent assez bien sur des droites très voisines qui s'extrapolent vers l'alliage du titre Ni^2Cu^3. Pour les alliages très riches en cuivre seulement, les valeurs correspondant au milieu des branches inclinées restent au-dessous de la droite. C'est le cas surtout pour l'alliage à 39,18 o/o at. de cuivre qui paraît très peu homogène. Pour l'alliage

à 48 o/o at. de cuivre, je n'ai pu tracer qu'une partie de la courbe, de sorte que la valeur donnée est approximative. Ces résultats s'accordent très bien avec ceux d'Alder (1).

B. *Les moments atomiques.* — Je donne, pour la comparaison, la variation des moments atomiques moyens (fig. 8) trouvés par Alder. Le parallélisme de ces deux phénomènes est remarquable. La pente de la droite des moments est $\Delta\mu = -5$, par conséquent l'abaissement du moment du nickel par atome de cuivre ajouté est de 1 magnéton de Bohr.

Les nickel-zinc.

§ **23.** — La simplicité des propriétés trouvées pour les Ni-Cu invitait à poursuivre l'étude avec un élément de la deuxième colonne du système périodique des éléments. J'ai choisi le zinc qui forme des solutions solides avec le nickel jusqu'à 36 o/o at. de Zn environ.

Les alliages préparés par Sadron ont donné comme point de Curie celui du nickel pur, attribuable aux particules de Nickel non dissoutes. Il était donc intéressant de contrôler ce résultat en préparant des nouveaux alliages. M. Fallot a bien voulu mettre aimablement à ma disposition les alliages qu'il a préparés dans le laboratoire de hautes températures de M. le professeur Urbain à Paris. Il a utilisé du nickel de Mond et du zinc en aiguilles, pour analyses, de la maison Rhône-Poulenc à Paris. Les analyses chimiques ont été effectuées par le Laboratoire Crépin à Rouen et contrôlées en partie sur l'ellipsoïde lui-même par Hoepfner à Hambourg.

§ **24. Résultats et discussions.** — A. *Points de Curie.* — Les courbes aimantation-température de ces alliages montrent une branche inclinée très longue qui s'étend sur un intervalle de températures supérieur à 60°, elles appartiennent donc à la catégorie D. Les alliages sont donc peu homogènes.

TABLEAU II

Synthèse		Analyse										
t	τ	t	τ	σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	$\Theta^0_f K$	Différence
4	3,61	4,57	4,12	45,34	49,57	49,83	1,099	14	42	2,60	(541) 573	32
6	5,42	6.17	5.57	41,46	44.86	45.11	1.088	13	36	2.36	(490) 530	40
12	10,91	11,90	10,81	25,38	34,68	35,18	1,386	29	25	1,85	(361) 430	69

On constate (tableau II), que les points de Curie s'abaissent en fonction de la teneur en zinc, mais la détermination de la concentration pour laquelle le point de Curie est situé au zéro absolu, est difficile.

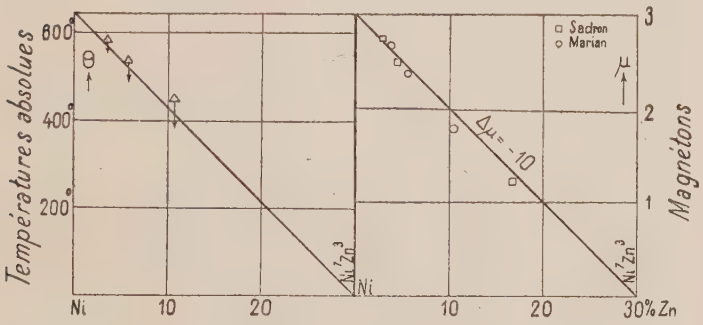

Fig. 9. — Points de Curie et moments moyens des nickel-zinc.

On peut simplifier la discussion en comparant cette variation à celle des moments magnétiques de ces alliages. Traçons à cet effet une droite qui unit le point de Curie du nickel au titre de 30 o/o Zn (fig. 9). Sadron (2) a trouvé pour la variation des moments de Ni-Zn une droite qui coupe l'axe des titres sensiblement à 30 o/o zinc.

On voit que les valeurs des points de Curie obtenues par

l'extrapolation de la branche inclinée sont situées au-dessus de la droite, tandis que les valeurs correspondant au milieu de la branche inclinée se placent au-dessous. Il est donc bien probable que les points de Curie de ces alliages suivent une loi linéaire avec la teneur en zinc et on obtient comme alliage de point de Curie situé au zéro absolu, celui de 30 o/o at. zinc, qui correspond à la formule Ni^7Zn^3.

B. *Les moments atomiques.* — J'ai déterminé les moments des alliages contrôlés au point de vue de l'homogénéité par les points de Curie. J'ai comparé les résultats obtenus avec ceux de Sadron (fig. 9). L'accord est bon. Ceci dénote que la non-homogénéité des alliages ne joue pas un rôle trop important dans la détermination des moments atomiques. Ce résultat, qui sera confirmé aussi par les mesures sur d'autres alliages, n'est pas inattendu. En effet, le moment atomique d'un alliage est une valeur moyenne, les non-homogénéités ne jouent donc qu'un rôle secondaire. Il en résulte que les mesures du moment atomique sont plus précises que celles du point de Curie, car dans la détermination de celui-ci la non-homogénéité est extrêmement gênante.

Les déterminations des moments des Ni-Zn de Sadron se trouvent donc confirmées. La variation des moments de ces alliages est linéaire, la pente de la droite étant $\Delta\mu = -10$. Cette droite conduit à un moment nul pour la concentration correspondant à la formule Ni^7Zn^3, confirmée par les points de Curie. Le parallélisme de deux phénomènes ne se dément pas.

Les nickel-aluminium.

§ **25.** — Les Ni-Al ont été étudiés au point de vue moment atomique par Sadron (2). J'ai utilisé pour la détermination des points de Curie les échantillons préparés par cet auteur et j'ai complété la série en préparant d'autres alliages. Les analyses chimiques ont été effectuées à Ugine.

Tableau III

Alliages préparés par	Synthèse		Analyse		σ_{200}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{200}}$	a_{200}	a_{77}	μ	Θ_f^0K		Différence
	t	τ	t	τ										
Marian	1,17	2,5	0,90	1,96	47,06	51,46	51,80	1,101	10	47	2,67	(559)	566	7
Sadron	—	—	2,21	4,66								(498)	505	7
»	—	—	3,15	6,58								(453)	463	10
Marian	4,35	9,0	4,50	9,31	21.18	33,03	33,81	1,596	8	16	1,67	(346)	356	10
Sadron	—	—	5,53	11,25								(303)	321	18
Marian	6,16	12,5	—	—	—	25,63	26,67	—	—	22	1,30	(290)	298	8
»	7,51	15	—	—								(276)	281	5
												(205)	215	10
Sadron	—	—	9,65	20,64								(276)	281	5
												(194)	200	8

§ 26. **Résultats et discussions.** — A. *Points de Curie.* — Les courbes aimantation-température des alliages à faible teneur en aluminium jusqu'à 4,66 o/o at. d'Al environ appartiennent à la classe A, tandis que celles des alliages plus riches en aluminium jusqu'à 12,5 o/o at. d'Al environ appartiennent à la classe B. Le point de Curie de ces alliages s'abaisse en fonction du titre en aluminium. Le point de Curie des alliages plus riches en aluminium reste constant, ce qui indique qu'on a dépassé la limite de

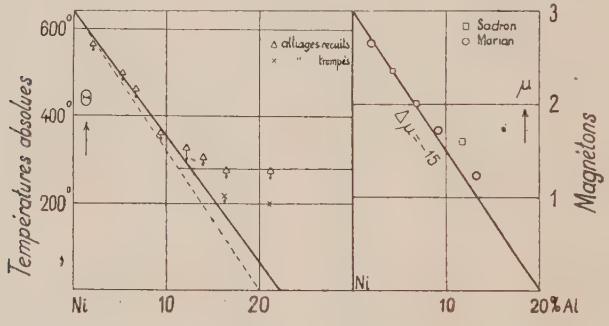

Fig. 10. — Points de Curie et moments moyens des nickel-aluminium.

solution solide. En fonction du titre en aluminium, la branche inclinée des courbes devient de plus en plus inclinée. Ces courbes appartiennent à la classe A.

On constate (tableau III) que l'abaissement des points de Curie en fonction du titre en aluminium est linéaire, jusqu'à la limite de la solution solide. Mais si on trace une droite qui joint le point de Curie du Ni avec le titre de 20 o/o at. d'Al (fig. 10), indiqué par les mesures de Sadron comme alliage de moment nul, on constate que, sauf le premier point qui se place sur la droite, les autres restent au-dessus. Il est vrai qu'une non-homogénéité des alliages produirait une élévation du point de Curie ; toutefois, il semble qu'elle n'est pas la seule cause de cette élévation.

L'ensemble des points de Curie de ces alliages est mieux compatible avec une droite qui aboutit à 23 o/o at. d'Al, correspondant à la formule $Ni^{10}Al^3$.

Par l'intersection de la droite descendante avec la droite horizontale des points de Curie, on peut déterminer la limite de solution solide de ces alliages. Cette limite se trouve à 12,5 o/o at. d'Al environ. Par la trempe à partir de 1 000° C. les points de Curie des solutions solides restent les mêmes, tandis que ceux des alliages au delà de la limite de solution solide s'abaissent. Ceci montre que la solubilité de l'aluminium dans le nickel augmente avec la température. Le tableau III contient pour chaque alliage, en deuxième ligne, les points de Curie des alliages trempés.

B. *Moments atomiques.* — Sadron a trouvé pour la variation des moments en fonction du titre en aluminium une courbe qui tourne la concavité vers le haut. La tangente au commencement de la courbe indique comme alliage de moment nul la formule $Ni^{12}Al^3$. J'ai complété la série en étudiant la saturation absolue de trois alliages préparés par moi-même. Les valeurs trouvées sont en bonne concordance avec celles données par Sadron. J'ai réuni dans la fig. 10, pour comparaison, les deux séries de mesures. On constate que les trois premiers moments se placent sur la droite tracée par Sadron et qui s'extrapolent vers $Ni^{12}Al^3$. La pente de cette droite est $\Delta\mu = -15$. Pour des concentrations plus fortes les moments, de même que les points de Curie, restent au-dessus de la droite. Cet écart pourrait être attribué au voisinage de la limite de solution solide. A basse température, où la mesure du moment a été faite, la limite de la solution solide pourrait être déplacée vers les faibles pourcentages.

Il en résulte que le parallélisme entre la variation du point de Curie et celle des moments des Ni-Al pour des faibles concentrations en aluminium ne se dément pas. Pour des concentrations plus fortes, le parallélisme est seulement

approximatif. L'ensemble des points de Curie donne comme alliage non magnétique $Ni^{10}Al^3$, tandis que par les moments on a $Ni^{12}Al^3$. Toutefois les déterminations des moments étant plus précises que celles des points de Curie je considère la formule $Ni^{12}Al^3$, donnée par les moments, comme plus probable.

Les nickel-titane.

§ **27.** — Dans la quatrième colonne du système périodique, c'est le titane dont l'influence sur le point de Curie et sur le moment du nickel paraît intéressant à étudier, le titane appartenant à la ligne horizontale du nickel.

J'ai utilisé les trois échantillons préparés par Manders (20) et qui lui ont servi à des mesures paramagnétiques. L'alliage à 1,23 o/o at. de titane a été préparé par moi-même. Le titane employé provient de T. Schuchardt à Goerlitz. La composition des alliages déterminée par la synthèse semble être assez sûre, ils n'ont donc pas été analysés. Les alliages ne sont pas sensibles au recuit.

§ **28. Discussions et résultats.** — A. *Points de Curie.* — Les courbes aimantation-température de ces alliages présentent une forte non-homogénéité, du même ordre que celles des Ni-Zn. La courbe du premier alliage appartient à la catégorie C, les autres à la classe D. Les résultats sont réunis dans le tableau IV.

Tableau IV

Synthèse t	Synthèse τ	σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{291}}$	a_{290}	a_{77}	μ	$\Theta_f^0 K$		Différence
1,0	1,23	—	—	—	—	—	—	—	(590)	605	15
3,89	4,84	34,53	40,80	41,18	1,193	30	42	2,13	(463)	480	17
5,69	7,0	27,06	31,23	31,69	1,171	31	38	1,63	(313)	353	40
8,49	10,31	—	19,8	21,2	—	—	14	1,08	(233)	303	70

On constate que les points de Curie s'abaissent en fonction de la teneur en titane (fig. 11), ce qui est un indice que, au moins jusqu'à la concentration étudiée, les deux éléments forment une solution solide.

Comme la détermination des points de Curie de ces alliages comporte une incertitude considérable, l'extrapolation vers l'axe des titres sera aussi incertaine. On peut simplifier la discussion en procédant comme dans le cas des Ni-Zn.

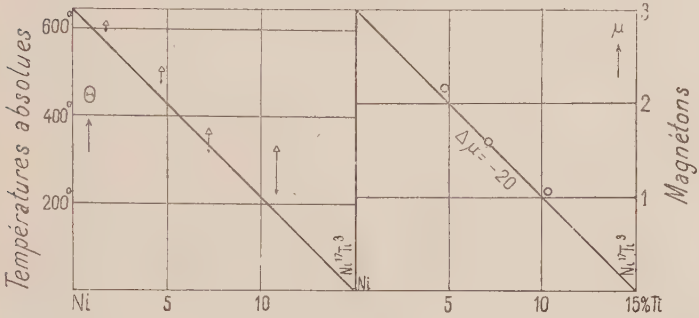

Fig. 11. — Points de Curie et moments moyens des nickel-titane.

En effet, d'après Dorfman et Stoner, on s'attend pour la variation du moment atomique de ces alliages, à une droite ayant une pente égale à — 20, ce qui donne comme titre de l'alliage de moment nul la formule $Ni^{17}Ti^3$. Traçons la droite qui joint le point de Curie du nickel pur au titre de l'alliage de moment nul. On constate que les points de Curie restent au-dessus de cette droite. L'écart semble trop grand pour être attribué uniquement à la non-homogénéité des alliages. Il est bien difficile de se rendre compte des causes, peut-être complexes, qui produisent ces écarts.

B. *Moments atomiques.* — L'abaissement du moment atomique de ces alliages en fonction du titre en titane est sensiblement linéaire, quoique les valeurs soient un peu disper-

sées. Les résultats ne sont pas incompatibles avec la pente $\Delta\mu = -20$, cependant la pente $\Delta\mu = -19$ s'accorde mieux avec les mesures. Le parallélisme avec les points de Curie est approximatif.

Les nickel-silicium.

§ **29.** — Sadron (2) a vérifié l'identité de la variation de la saturation absolue quand les éléments dissous se trouvent dans la même colonne du système périodique. Il est intéressant de vérifier si la même identité a lieu aussi pour la variation des points de Curie. C'est pour cela que j'ai étudié les Ni-Si, le silicium se trouvant dans la même colonne que le titane.

J'ai employé pour la préparation des alliages du silicium cristallisé provenant de Schuchardt à Goerlitz. Les analyses chimiques ont été effectuées gracieusement par les Aciéries Électriques d'Ugine. A l'occasion de la fusion, des particules de silicium sont lancées hors du creuset, ce qui explique la différence entre la synthèse et l'analyse. Pour deux échantillons, un contrôle a été fait sur les ellipsoïdes eux-mêmes par Hoepfner, à Hambourg.

§ **30. Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — Les deux premiers alliages riches en nickel présentent des courbes appartenant à la classe A, la courbe du troisième appartient à la classe B et celle du quatrième à la classe C. Ensuite, on observe le même phénomène que dans les Ni-Al, à savoir : si l'on dépasse la limite de solution solide, la chute de l'aimantation au voisinage du point de Curie devient de nouveau plus rapide, les courbes appartiennent à la classe A. Le tableau V contient les résultats.

TABLEAU V

Synthèse		Analyse											
t	τ	t	τ	σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	$\cdot \Theta_f^0 K$	Différence
1,0	2,1	0,94	1,95	47,62	51,95	52,25	1,097	10	32	2,69	(571) 579	8
2,0	3,78	1,78	3,66	40,34	46,06	46,54	1,154	18	36	2,38	(498) 507	9
3,0	6,08	2,77	5,67	30,29	39,13	36,69	1,310	33	33	2,01	(420) 433	13
4,4	8,78	3,36	6,79	23,74	34,45	35,29	1,486	11	12	1,77	(373) 390	17
4,0	8,0	4,30	8,60	—	26,16	27,23	—	—	20	1,3	(265) 275	10
5,0	10,0	4,40	8,78	—	27,21	28,09	—	—	16	1,4	(283) 292	9
6,7	13,0	5,0	10,0	—	—	—	—	—	—	—	(231) 241	10
											(153) 169	16
8,0	15,4	7,5	14,5	—	—	—	—	—	—	—	(232) 239	7
											— 154	—

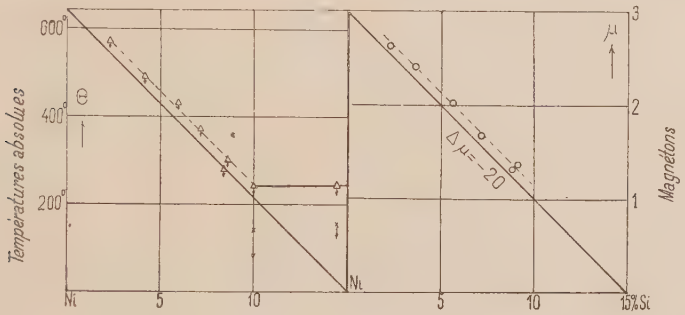

Fig. 12. — Points de Curie et moments moyens des nickel-silicium.

Traçons la droite qui joint le point de Curie du nickel pur au titre de 15 o/o at. Si, indiqué par les théories de Dorfman et de Stoner comme alliage de moment nul (fig. 12). Les valeurs expérimentales des points de Curie restent au-dessus de cette droite, mais leur variation est sensiblement linéaire et l'écart approximativement constant. Signalons que la droite des points expérimentaux coupe l'axe des abscisses au titre de 16 o/o at. Si, c'est-à-dire à $Ni^{16}Si^3$, un peu différente de la formule théorique $Ni^{17}Si^3$, attendue.

Comme limite de solution solide à la température ordinaire, les points de Curie indiquent la concentration de 9,5 o/o at. Si. Par la trempe à partir de 1 000° C., le point de Curie des alliages contenant plus de 9,5 o/o at. Si tombe à 160° K. environ et la limite de solution solide se déplace jusqu'à 11 o/o at. Si.

B. *Les moments atomiques.* — La variation des moments atomiques de ces alliages est linéaire (fig. 17). Cette droite est sensiblement parallèle à celle qui joint le moment du nickel au titre de 15 o/o at. Si, c'est-à-dire $Ni^{17}Si^3$. La droite expérimentale des moments donne, de même que celle des points de Curie, pour l'alliage de moment nul : $Ni^{16}Si^3$. Cette formule est un peu différente des résultats de Sadron (2) obtenus sur les Co-Si. En effet, la formule $Ni^{16}Si^3$ donne dans l'interprétation de Sadron pour le silicium le moment 16 μ_w, tandis que Sadron donne pour le silicium dissous dans le cobalt 18 μ_w. Cela tient à ce que la détermination de Sadron repose sur des faibles concentrations seulement. L'ensemble de ses mesures est compatible avec 16 μ_w. La pente de la droite des moments expérimentaux est $\Delta\mu = -20$, bien d'accord avec la théorie. Le parallélisme des deux phénomènes est remarquable, mais le déplacement des deux droites par rapport aux droites théoriques reste inexpliqué.

Les nickel-étain.

§ 31. — J'ai complété l'étude des alliages du nickel avec les éléments tétravalents, en étudiant les Ni-Sn. J'ai utilisé pour la mesure des points de Curie les alliages préparés par Sadron et dont il a déterminé la saturation absolue. Dix autres alliages ont été préparés par moi-même. J'ai employé de l'étain granulé pur à 99,5 o/o, provenant de T. Schuchardt à Goerlitz. Les analyses ont été faites par l'Institut d'Électrochimie à Grenoble.

Tableau VI

Alliages préparés par	Synthèse t	Synthèse τ	Analyse t	Analyse τ	σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	$\Theta^0_f K$	Différence
Marian	3,0	1,51	3,60	1,83								(579) 581	2
»	4,0	2,03	3,80	1,93								(566) 570	4
Sadron	—	—	4,61	2 33								(503) 546	43
Marian	6,0	3,06	6,60	3,83								(518) 527	9
»	7,0	3,68	5,20	2,65	40,13	45,29	45,79	1,128	24	5,06	2,45	(499) 507	8
												(501) 505	4
												(521) 527	6
»	7,0	3,68	—	—								(518) 522	4
												(498) 528	30
Sadron	—	—	9,16	4,74								(409) 441	32
												(483) 561	78
Marian	10,0	5,21	8,10	4,19								(438) 448	10
												(500) 524	24
Sadron	—	—	10,5	5,50								(381) 406	25
Marian	14,0	7,45	14,4	7,68	20.23	30,41	31,07	1,536	36	45	1,75	(513) 553	40
												(363) 375	12
»	16,0	8,61	16,6	8,97	9,94	25,10	26,16	2,632	58	28	1,49	(469 498	19
												(302) 318	16
»	20,0	11,0	20,2	11,1	—	17,7	18,8	—	—	52	1,08	(443) 498	55
												(240) 250	10
»	25,0	14,1	17,3	9,38								(523) 565	42
												(270) 279	9
»	34,0	20,3	—	—								(423) 483	60
												(231) 241	10
»	38,0	23,2	—	—								(—) —	—
												(241) 245	4

§ **32. Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — Les alliages non recuits sont peu homogènes ; leurs courbes aimantation-température appartiennent à la catégorie D.

L'homogénéité augmente par le recuit. En effet, les courbes des alliages très riches en nickel appartiennent alors à la classe A. Les courbes des alliages riches en étain varient d'une façon assez irrégulière avec le recuit, de sorte que la détermination du point de Curie est extrêmement difficile. Le tableau VI contient les résultats obtenus.

En fonction du titre en étain, le point de Curie s'abaisse et ensuite il flotte entre 480° K. et 560° K. (fig. 13), de sorte que la détermination de la limite de solution solide est incertaine ; elle ne dépasse pas 4 o/o at. d'étain. J'ai essayé d'étendre cette limite en trempant à partir de 1 000° C. les alliages plus riches en Sn. Les courbes aimantation-température indiquent que les alliages trempés sont plus homogènes que ceux à l'état recuit. Le point de Curie continue à s'abaisser jusqu'à 241° K., valeur qu'il atteint pour l'alliage à 10,5 o/o at. d'étain. Au delà de cette concentration, le point de Curie des alliages trempés reste constant.

Traçons maintenant la droite qui va du point de Curie du Ni au titre de 15 o/o at. d'étain. On constate que les points de Curie des alliages trempés jusqu'à 6 o/o at. d'étain environ, quoique dispersés, sont compatibles avec la droite théorique. Les points de Curie des alliages plus riches en Sn restent au-dessus de cette droite, mais l'écart est à peu près constant. Il est bien possible que cet écart soit dû à la trempe.

B. *Moments atomiques.* — L'étude de la variation des moments atomiques de ces alliages est difficile à cause de la limite de la solution solide très voisine du nickel pur. J'ai donc étudié la saturation absolue des alliages à l'état trempé et dont l'étude des points de Curie montre qu'ils restent à l'état de solution solide à haute température. Le moment de l'alliage à 2,65 o/o at. d'étain s'accorde très bien avec

les valeurs trouvées par Sadron (2) pour les alliages recuits et l'ensemble de ces valeurs est bien compatible avec la droite théorique qui part de 3 magnétons de Weiss pour le nickel et finit à 15 o/o at. d'étain (fig. 13). Les valeurs des moments pour les trois derniers alliages riches en Sn restent au-dessus de la droite théorique. Il paraît difficile d'attribuer l'écart des deux droites à autre chose qu'à un effet inconnu de la trempe.

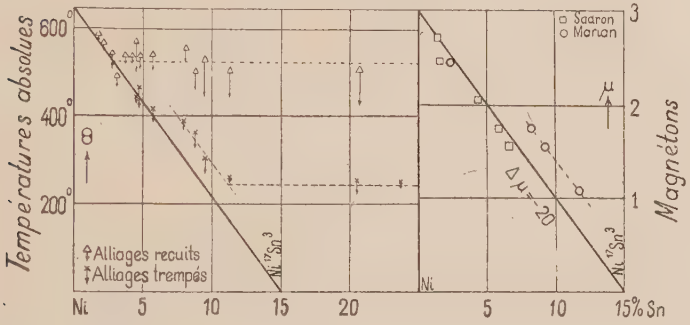

Fig. 13. — Points de Curie et moments moyens des nickel-étain.

§ 33. **Conclusions sur le groupe titane-silicium-étain.** — On constate :

1° que la variation des points de Curie et celle des moments de ces alliages suivent une marche parallèle ;

2° que les variations des points de Curie ainsi que celles des moments sont sensiblement linéaires. Les droites extrapolées indiquent, comme alliages non magnétiques, ceux dont les concentrations sont très peu différentes de la formule théorique $Ni^{17}Me^3$.

Les nickel-vanadium.

§ **34.** — Parmi les éléments pentavalents, j'ai étudié d'abord le vanadium qui appartient à la ligne horizontale du nickel. J'ai utilisé pour la détermination des points de

Curie les alliages préparés par Sadron auxquels j'ai ajouté un seul alliage. Cet échantillon a été analysé à l'Institut d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble.

§ 35. **Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — Les courbes aimantation-température des trois premiers alliages et du cinquième appartiennent à la classe A, celles des autres à la classe B. Ils sont donc bien homogènes. Les alliages sont peu sensibles au recuit. Les résultats sont réunis dans le tableau VII.

Tableau VII

Synthèse		Analyse		σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	Θ_f^0K	Différence
t	τ	t	τ									
		0,96	1,10								(570) 574	4
		1,90	2,18								(516) 524	8
		1,91	2,20								(487) 495	8
		4,16	4,76								(320) 335	15
5,3	6,04	4,80	5,49	15,33	27,12	27,68	1,806	20	23	1,43	(334) 340	6
		6,59	7,51								(177) 190	13

On constate (fig. 14) que le point de Curie s'abaisse très rapidement et d'une manière approximativement linéaire. Si l'on trace la droite qui part du point de Curie du nickel et aboutit à 12 o/o at. de vanadium, indiqué comme alliage non ferromagnétique d'après Dorfman et Stoner, on constate que les deux premiers et celui à 5,49 o/o at. de vanadium se placent bien sur cette droite, tandis que les autres donnent une droite qui coupe l'axe des titres à 10,5 o/o at. de vanadium. On obtient de cette façon pour l'alliage non magnétique les valeurs extrêmes $Ni^{22}V^3$ et $Ni^{25}V^3$. L'ensemble des points conduit à la combinaison sans point de Curie $Ni^{23}V^3$ ou $Ni^{24}V^3$, en accord avec la valeur de 23 magnétons de

Weiss, donnée par Sadron en étudiant la saturation absolue de ces alliages.

B. *Moments atomiques.* — J'ai déterminé le moment du seul alliage que j'ai préparé ; la valeur trouvée se place bien entre celles de Sadron. Les limites extrêmes, pour l'alliage

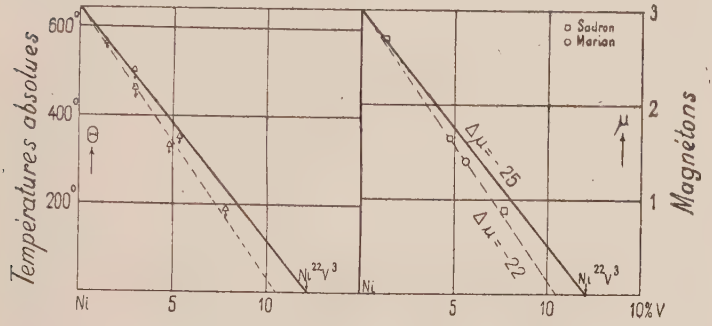

Fig. 14. — Points de Curie et moments moyens des nickel-vanadium.

de moment nul, sont les mêmes que celles données par les points de Curie. Le parallélisme de ces deux phénomènes se confirme.

Les nickel-antimoine.

§ **36.** — Pour la détermination des points de Curie des alliages Ni-Sb, j'ai utilisé les échantillons préparés par Sadron et j'ai préparé moi-même 8 autres alliages. L'antimoine employé provient de T. Schuchardt à Goerlitz. Pour éviter la perte d'antimoine, j'ai fait la fusion dans une atmosphère d'azote sous une pression de 3 atmosphères. Les analyses chimiques ont été effectuées à l'Institut d'Électrochimie de Grenoble.

§ **37. Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — Ces alliages peuvent être homogénéisés par le recuit. J'ai

TABLEAU VIII

Alliages préparés par	Synthèse		Analyse		σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	$\Theta^{\circ}K$		Différence
	t	τ	t	τ										
Sadron	—	—	2,05	1,01								(586)	595	9
»	—	—	2,91	1,44								(571)	591	20
Marian	4,0	1,97	3,60	1,75								(553)	568	15
»	5,0	2,48	3,55	1,72								(553)	562	9
Sadron	—	—	5,82	2,93								(533)	552	19
»	—	—	7,67	3,94								(468)	490	22
Marian	10,0	5,08	8,25	4,47								(415)	429	14
»	12,0	6,17	10,30	5,24	21,29	31,76	32,25	1,515	33	74	1,77	(370)	428	58
»	16,0	8,41	14,40	7,50	12,57	20,94	21,33	1,697	34	89	1,20	(273)	295	22
»	17,5	9,28	—	—								(245)	254	9
»	19,2	10,28	—	—								(242)	252	10
»	25,0	14,01	—	—								(236)	249	13

retrouvé pour les courbes aimantation-température les particularités présentées par les Ni-Al, à savoir : Avec la concentration croissante en antimoine, les alliages présentent des courbes qui appartiennent successivement à la classe A, B, C et D. Au delà de la limite de solution solide, la disparition du ferromagnétisme devient de plus en plus rapide et les courbes appartiennent à la classe A ou B. Le constituant ferromagnétique est donc bien homogène.

Le tableau VIII réunit les résultats des mesures.

Les points de Curie sont dispersés, de sorte qu'on ne peut parler d'un alignement qu'avec une certaine approximation. On remarque une faible courbure, surtout dans la première partie, ce qui porte à croire que les valeurs trouvées sont toujours un peu trop élevées à cause de la non-homogénéité restante des alliages. En fonction du titre en antimoine, les points de Curie s'abaissent jusqu'à 250° K., valeur atteinte pour la concentration de 7,5 o/o d'antimoine environ.

Traçons (fig. 15) la droite qui joint le point de Curie du nickel au titre de 12 o/o at. d'antimoine correspondant à la formule $Ni^{22}Sb^3$, donné par la théorie comme titre d'alliage non ferromagnétique. On constate que les valeurs expérimentales se placent au-dessus de la droite, mais les points de Curie des alliages riches en antimoine se placent approximativement sur une droite parallèle à la droite théorique. L'extrapolation de la droite expérimentale indique comme formule non magnétique $Ni^{20}Sb^3$. Il faudrait pour arriver à la formule théorique attribuer à la non-homogénéité une grande influence élevant les points de Curie.

B. *Moments atomiques.* — Sadron a étudié la saturation absolue de ces alliages jusqu'à la concentration maxima de 3,94 o/o at. de Sb. Cependant, la marche des points de Curie m'ayant montré que la région de solution solide s'étend plus loin, j'ai étudié la saturation de deux alliages plus riches en Sb. Sadron a conclu à une variation curvi-

ligne des moments. Mais en considérant l'ensemble des valeurs obtenues par cet auteur et par moi-même, on constate que la variation est linéaire jusqu'aux plus fortes concentrations étudiées. Les moments se placent de deux côtés de la droite théorique, qui part de 3 magnétons de Weiss et aboutit à la formule théorique $Ni^{22}Sb^{3}$. L'inclinaison de cette droite est $\Delta\mu = -25$.

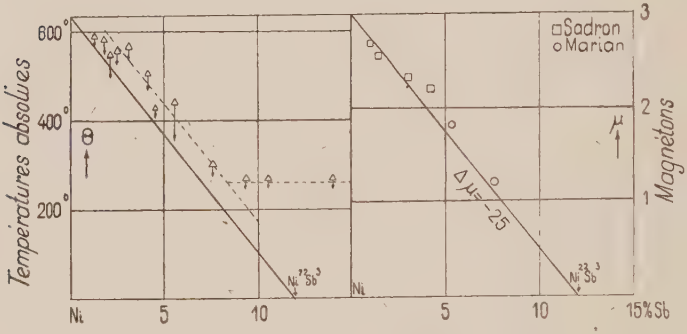

Fig. 15. — Points de Curie et moments moyens des nickel-antimoine.

§ **38. Conclusions relatives au groupe vanadium-antimoine.** — 1° Le parallélisme entre la variation du point de Curie et celle du moment atomique ne se dément pas ; 2° Les deux variations sont sensiblement linéaires en fonction du titre en métal ajouté ; 3° Pour les Ni-V, les valeurs expérimentales sont en général plus petites, tandis que pour les Ni-Sb elles sont plus grandes que les valeurs théoriques. On trouve pour le V un moment atomique plus grand que celui de Sb.

Les nickel-chrome.

§ **39.** — J'ai repris la détermination des points de Curie des Ni-Cr afin de contrôler l'homogénéité de ces alliages et de vérifier les résultats de Sadron en utilisant les mêmes

alliages que cet auteur. Pour les alliages pauvres en chrome, j'ai obtenu des courbes aimantation-température qui appartiennent à la classe A ; les courbes des alliages plus riches entrent dans la classe B ou C.

Chevenard (11) a trouvé une variation linéaire des points

TABLEAU IX

Analyse t	Analyse τ	Sadron Θ_f^0K	Marian Θ_f^0K	Différence	Analyse t	Analyse τ	Sadron Θ_f^0K	Marian Θ_f^0K	Différence
1,51	1,70	—	(566) 571	5	8,0	8,76	270	(224) 253	29
2,92	3,28	504	(500) 509	9	10,0	11,19	130	(140) 158	18
6,02	6,74	347	(323) 345	22					

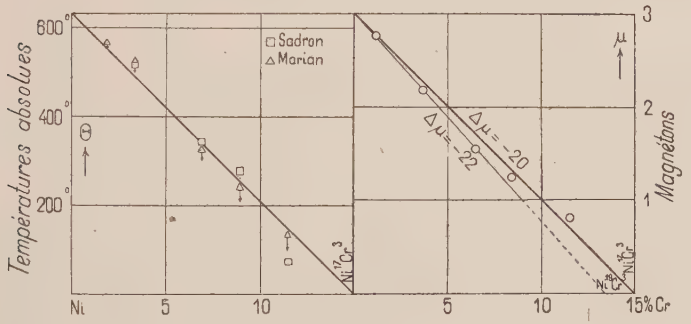

Fig. 16. — Points de Curie et moments moyens des nickel-chrome.

de Curie, tandis que les mesures de Sadron (2) ont conduit à une ligne légèrement courbée vers le bas. Pour les moments atomiques, Sadron a obtenu une ligne courbée vers le haut et dont la tangente détermine la formule non magnétique $Ni^{19}Cr^3$. Le tableau IX contient les résultats que j'ai obtenus sur les points de Curie, ainsi que ceux déterminés par Sadron.

J'ai représenté ces résultats dans la fig. 16. On constate

un bon accord entre les deux séries de mesures, surtout au commencement. L'ensemble des points s'aligne assez bien et par l'extrapolation de la droite on obtient, comme alliage de point de Curie au zéro absolu, celui à 15 o/o at. de chrome, qui correspond à la formule $Ni^{17}Cr^3$. On ne trouve donc ici qu'une concordance approximative entre les mesures du point de Curie et celles du moment atomique. Il se peut que les Ni-Cr forment des alliages peu homogènes, de sorte que les points de Curie sont trop élevés. On obtient donc pour l'alliage non ferromagnétique par les points de Curie la formule $Ni^{17}Cr^3$, un peu différente de celle donnée par les moments, qui est $Ni^{19}Cr^3$. La pente de la droite des moments serait $\Delta\mu = -22$, cependant la pente $\Delta\mu = -20$ n'est pas incompatible avec l'ensemble des valeurs des moments de Sadron.

Les nickel-molybdène.

§ **40.** — Les Ni-Mo préparés par Sadron se sont montrés très peu homogènes ; ils donnent le point de Curie du nickel pur. C'est pour cela que j'ai repris la détermination des points de Curie sur des alliages plus homogènes. J'ai utilisé quatre alliages préparés par Manders (20) et j'ai préparé moi-même six autres échantillons. J'ai employé du molybdène pur en bâtons provenant de T. Schuchardt à Goerlitz. Les analyses chimiques ont été effectuées à l'Institut d'Électrochimie de Grenoble.

§ **41. Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — Ces alliages ne sont pas sensibles au recuit. Les courbes aimantation-température possèdent des branches inclinées assez rapides ; elles peuvent être classées dans la catégorie A ou B. Les deux derniers alliages riches en molybdène possèdent des courbes qui appartiennent à la classe C.

Les résultats sont réunis dans le tableau X.

TABLEAU X

Alliages préparés par	Synthèse		Analyse		σ_{20}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{20}}$	a_{20}	a_{77}	μ	Θ^0K		Différence
	t	τ	t	τ										
Manders	0,92	0,56	0,78	0,48	—	—	—	—	—	—	—	(611)	615	4
»	1,77	1,09	0,92	0,56	—	—	—	—	—	—	—	(594)	605	11
»	4,00	2,48	2,45	1,51	—	—	—	—	—	—	—	(554)	570	16
Marian	3,00	1,88	3,10	1,92	42,28	47,22	47,58	1,125	22	33	2,51	(535)	539	4
»	5,20	3,25	—	—	31,84	38,93	39,44	1,239	21	28	2,00	(453)	458	5
»	6,80	4,27	6,75	4,24	23,11	33,16	34,07	1,474	10	31	1,82	(379)	393	14
»	7,60	4,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(343)	359	16
Manders	8,51	5,38	8,05	5,08	—	—	—	—	—	—	—	(298)	313	15
Marian	12	7,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125	—

On constate (fig. 17) que les points de Curie de ces alliages s'abaissent en fonction de la teneur en molybdène jusqu'à la température la plus basse étudiée, en désaccord avec les résultats de Sadron (2). L'abaissement n'est linéaire qu'approximativement. Au voisinage du nickel, les points de Curie donnent une faible courbure vers le haut. Ils se placent ensuite bien sur une droite qui s'extrapole vers 10,5 o/o at. Mo. La variation linéaire a été si généralement observée que l'on peut admettre qu'elle doit exister aussi

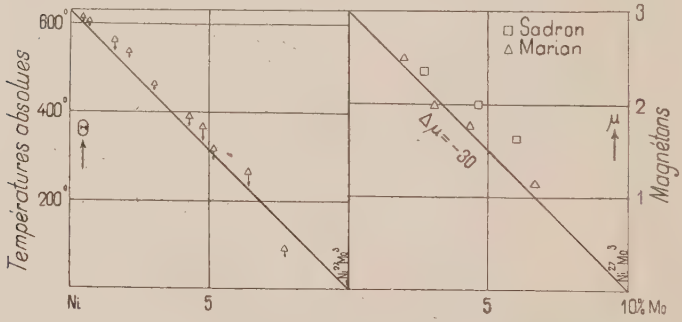

Fig. 17. — Points de Curie et moments moyens des nickel-molybdène.

dans les Ni-Mo, de sorte qu'on pourrait expliquer la courbure du commencement par des défauts d'homogénéité dans les alliages. Il faudrait aussi admettre que pour des concentrations plus fortes l'effet de la non-homogénéité est constant, et déplacer la droite en la faisant passer par le point de Curie du nickel. Elle donnerait alors comme corps non ferromagnétique $Ni^{27}Mo^{3}$.

B. *Moments atomiques.* — L'étude des points de Curie m'a montré que les alliages sont approximativement homogènes. Aussi, j'ai repris la détermination de la saturation absolue sur quelques-uns de ces alliages. Les valeurs des moments atomiques que j'ai trouvées sont situées au-dessous de celles de Sadron. Les deux séries de mesures sont reportées,

pour comparaison, sur la fig. 17. Les moments déterminés par moi s'alignent assez bien sur une droite qui, prolongée, coupe l'axe des titres vers 10 o/o at. Mo, qui correspond à la formule $Ni^{27}Mo^3$. La pente de cette droite serait $\mu\Delta = -30$. D'après ces nouvelles mesures, il faut attribuer au molybdène 27 μ_w tandis que le chrome possède 19 μ_w.

Les nickel-tungstène.

§ 42. — Les alliages de Sadron étant non-homogènes, j'ai utilisé un Ni-W préparé par Manders (20) et j'ai préparé moi-même 7 autres alliages. J'ai employé du fil de tungstène pur provenant de T. Schuchardt à Goerlitz. Les analyses ont été effectuées à l'Institut d'Électrochimie de Grenoble.

§ 43. **Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — La courbe aimantation-température du premier alliage appartient à la classe A, celle du deuxième à la classe B, les courbes du troisième et du quatrième à la classe C et enfin celles des alliages riches en tungstène à la classe D. Les points de Curie de ces derniers sont particulièrement incertains. Les résultats sont réunis dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Synthèse		Analyse										
t	τ	t	τ	σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	Θ_f^0K	Différence
1,43	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(606) 613	7
3,00	0,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(571) 587	16
6,0	2,0	6,35	2,11	39,22	43,98	44,30	1,129	9	13	2,41	(533) 550 (516) 541	17 25
8,0	2,7	7,95	2,68	33,35	39,69	40,18	1,205	10	35	2,21	(478) 514 (477) 513	36 36
10	3,49	—	—	-	—	-	-	—	—	—	(418) 457 (420) 450	39 30
12	4,76	11,25	3,89	19,94	29,48	30,09	1,509	26	20	1,70	(353) 426 (322) 393	73 71
16	5,73	15,05	5,35	—	20,24	21,16	—	—	24	1,23	(273) 368 (273) 357	95 84

Les points de Curie s'abaissent rapidement en fonction du titre en tungstène (fig. 18). La variation des points de Curie présente une courbure vers le haut, plus marquée que dans le cas des Ni-Mo. Si l'on extrapole la droite qui passe par les premiers quatre points, on obtiendrait comme alliage de point de Curie au zéro absolu celui du titre 15 o/o at. de tungstène, soit la formule $Ni^{17}W^3$, très incertain, d'ailleurs. Les points de Curie des alliages plus riches en tungstène

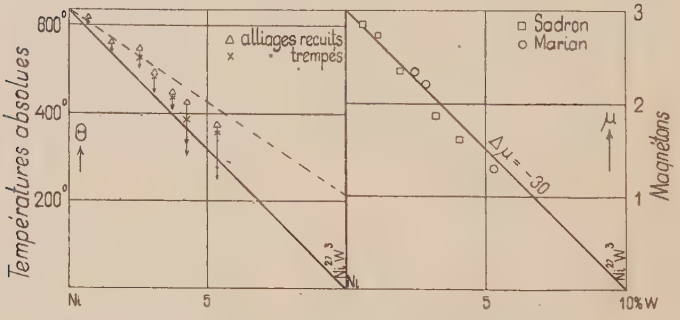

Fig. 18. — Points de Curie et moments moyens des nickel-tungstène.

sont situés plus bas. Cependant, la droite qui donne la formule $Ni^{27}W^3$ ne serait compatible avec la mesure qu'en admettant une forte non-homogénéité des alliages.

B. *Moments atomiques.* — J'ai repris l'étude de la saturation absolue sur les alliages contrôlés par les points de Curie. Les valeurs des moments atomiques moyens que j'ai obtenues sont d'accord avec les mesures de Sadron. J'ai porté dans la figure 18 les résultats de cet auteur et les miens. L'ensemble des points est dispersé, mais ils sont compatibles avec une droite qui joint le moment de 3 μ_W au titre de 10 o/o at. de tungstène, qui correspond à la formule $Ni^{27}W^3$. La pente de cette droite est la même que celle des Ni-Mo, soit $\Delta\mu = -30$.

§ 44. **Conclusions relatives au groupe chrome-molybdène-tungstène.** — 1° Les trois éléments se trouvent dans la même colonne du système périodique, mais la variation des points de Curie et des moments atomiques de leurs alliages avec le nickel n'est pas la même. Le chrome se comporte à ce point de vue différemment du molybdène et du tungstène. Un fait analogue a été observé déjà par Sadron dans le cas du fer et du ruthénium dissous dans le nickel et sera confirmé par d'autres exemples au cours de ce travail.

2° Le parallélisme entre la variation des points de Curie et des moments est seulement approximatif.

Les nickel-manganèse.

§ 45. — Pour l'étude des points de Curie des Ni-Mn, j'ai utilisé les alliages préparés et employés pour la mesure des moments par Sadron. Deux autres échantillons ont été préparés par Manders ; j'y ai ajouté un seul alliage. Le manganèse employé provient de la maison Heræus à Hanau. Les analyses des nouveaux alliages ont été effectuées à Ugines.

§ 46. **Discussion des résultats.** — J'ai déterminé les points de Curie des alliages de teneur plus faible que 20 o/o at. de Mn, à l'état recuit à 900° C. ; l'alliage à 25,23 o/o at. de Mn a été trempé à partir de la même température.

Les courbes aimantation-température peuvent être classées dans la catégorie A, excepté celles des deux alliages de Manders et de celui préparé par moi-même, qui donnent des courbes appartenant à la classe C. Les résultats sont réunis dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Alliages préparés par	Synthèse		Analyse		$\Theta_f^\circ K$	Différence
	t	τ	t	τ		
Sadron	—	—	1,83	1,95	(603) 607	4
Manders	—	—	3,75	4,00	(574) 590	16
Sadron	—	—	4,82	5,13	(563) 571	8
Manders	—	—	6,80	7,23	(526) 552	26
Sadron	—	—	7,89	8,39	(516) 524	8
»	—	—	11,26	11,93	(431) 435	4
»	—	—	17,89	18,88	(299) 306	7
Marian	24,0	25,3	—	—	(213) 219	26

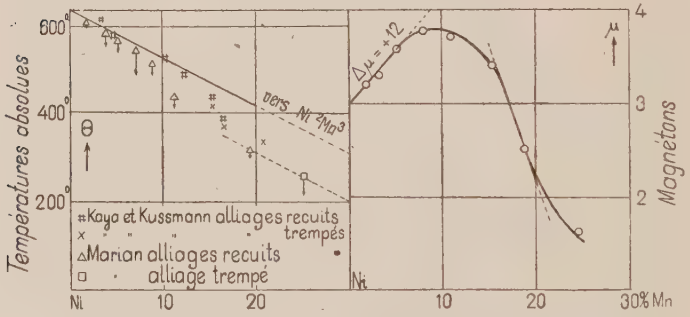

Fig. 19. — Points de Curie et moments moyens des nickel-manganèse.

Les points de Curie des alliages contenant jusqu'à 10 o/o at. de Mn, recuits, sont assez dispersés. Ils s'alignent sur une droite (fig. 19) qui, extrapolée, donne la formule Ni^2Mn^3, comparable à celle de Ni^2Cu^3. Dans l'intervalle entre 10 et 16 o/o at. de Mn, les points de Curie s'abaissent plus rapidement et ensuite le point de Curie de l'alliage à 18,88 o/o at. de Mn, recuit, et celui de l'alliage à 25,23 o/o at. de Mn, trempé, semblent se placer sur une droite de même inclinaison que la droite initiale. La variation brusque du point

de Curie dans l'intervalle indiqué est un phénomène inattendu, mais il semble réel. Il résulte aussi des mesures de Kaya et Kussman (21). Les valeurs données par ces auteurs sont représentées, pour la comparaison, dans la fig. 19.

L'étude de la saturation absolue des Ni-Mn faite par Sadron montre (fig. 19) que le moment atomique, en fonction du titre en Mn, augmente. Par conséquent, dans ce cas, le parallélisme entre les deux phénomènes n'existe pas.

Les nickel-ruthénium.

§ **47.** — J'ai utilisé pour la mesure des points de Curie les alliages mêmes qui ont servi à Sadron pour la détermination des moments et qui ont été préparés et analysés par Heræus à Hanau. Les alliages ne sont sensibles ni au recuit ni à la trempe.

Les courbes aimantation-température des trois premiers échantillons appartiennent à la classe A. Les alliages plus riches en ruthénium présentent des courbes qui appartiennent à la classe D. Les résultats des mesures sont contenus dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Analyse		Θ'_fK	Différence	Analyse		Θ''_fK	Différence
l	τ			l	τ		
2,18	1,27	(587) 594	7	10,28	6,20	(410) 450	40
3,44	2,1	(561) 570	9	19,75	12,43	(193) 266	73
5,0	2,95	(520) 530	10				

La variation du point de Curie de ces alliages, en fonction du titre en ruthénium, est linéaire (fig. 20). Par extrapola-

tion, on obtient pour le titre de l'alliage dont le point de Curie est au zéro absolu : $Ni^{11}Ru^3$. En traçant cette droite, j'ai négligé le dernier point qui me semble assez incertain à cause de la non-homogénéité de cet alliage.

Les mesures de la saturation absolue des Ni-Ru de Sadron (2) indiquent de même une variation linéaire en fonction du titre en ruthénium et on obtient comme alliage de moment nul $Ni^{11}Ru^3$, identique avec celle donnée par les

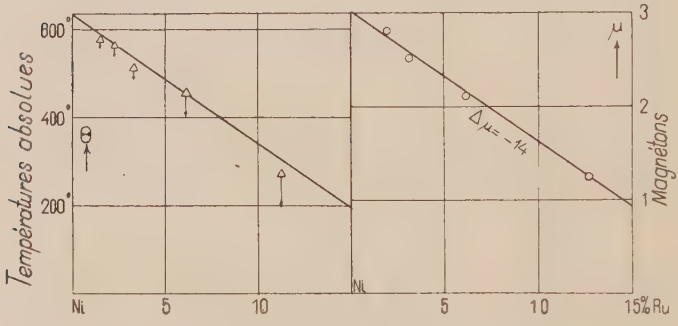

Fig. 20. — Points de Curie et moments moyens des nickel-ruthénium.

points de Curie. La pente de la droite des moments est $\Delta\mu = -14$.

Il résulte que pour les Ni-Ru la variation du point de Curie est parallèle à celle des moments et tous les deux sont linéaires. Le moment atomique du ruthénium dans l'interprétation de Sadron est égal, à celui du fer, soit 11 magnétons de Weiss.

Les nickel-palladium.

§ **48.** — Pour l'étude des Ni-Pd, j'ai utilisé les alliages qui existaient déjà au laboratoire et qui ont été préparés et analysés par Heræus à Hanau. Ces alliages ont servi aux

mesures paramagnétiques de Néel (7) et aux déterminations des moments ferromagnétiques de Sadron (2). J'ai employé encore deux alliages préparés par Manders (20), enfin l'alliage à 50 o/o at. de Pd a été préparé par moi-même. Le nickel employé par Manders et par moi est du nickel Mond et le palladium provient des Établissements Marret, Bonin, Lebel à Paris.

§ 49. **Discussion des résultats.** — Les courbes aimantation-température des Ni-Pd appartiennent à la classe A, sauf celle de l'alliage à 91,30 o/o at. de Pd qui peut être classée dans la catégorie C. Les résultats sur les points de Curie sont contenus dans le tableau XIV. Je donne aussi dans le tableau les résultats de Néel, obtenus sur quatre alliages trempés.

On constate l'accord de mes valeurs avec celles de Néel. Les points de Curie se placent approximativement sur une parabole (fig. 21) ayant le sommet sur l'axe des titres, probablement à 100 o/o de Pd. En comparant la variation des points de Curie avec celle des moments résultant des mesures de Sadron, on constate une certaine parenté entre les

TABLEAU XIV

Alliages préparés par	Synthèse		Analyse		Néel Θ_f^0K	Marian Θ_f^0K	Différence
	t	τ	t	τ			
Manders	5,14	2,9	—	—	—	614) 622	8
»	10,25	5,92	—	—	—	(602) 610	8
Heraeus	—	—	20,02	12,10	509,1	(599) 603	4
»	—	—	39,98	26,81	553,6	(553) 555	2
»	—	—	60,01	45,22	487,3	(488) 490	2
Marian	64,52	50,0	—	—	—	(438) 443	5
Heraeus	—	—	80,27	69,14	354,7	(356) 362	6
»	—	—	90,05	83,27	—	(232) 240	8
»	—	—	95,02	91,30	—	(137) 157	20

deux courbes. En effet, les points de Curie comme les moments s'abaissent avec le titre en Pd, et les deux courbes présentent une courbure vers le haut. Il ne semble pas impossible d'admettre pour les moments, comme pour les points de Curie, une extrapolation vers une valeur nulle à 100 o/o de Pd. Mais le parallélisme n'est pas complet, les

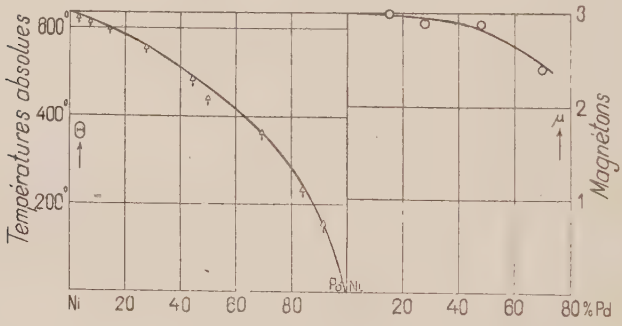

Fig. 21. — Points de Curie et moments moyens des nickel-palladium.

points de Curie s'abaissent plus rapidement que les moments atomiques.

Les nickel-platine.

§ **50.** — Les Ni-Pt forment une série ininterrompue de solutions solides depuis le nickel jusqu'au platine. J'ai utilisé quatre alliages préparés par Manders (20) et j'ai préparé six nouveaux alliages. Le platine employé provient des Établissements Marret, Bonin, Lebel et Guieu à Paris. De petites quantités (2-3 g.) des éléments constituants ont été pesées soigneusement et fondues ensemble sous un très bon vide dans un petit creuset en zircone Dégussa. La composition a été vérifiée par une nouvelle pesée après la fusion.

§ 51. **Discussion des résultats.** — A. *Points de Curie.* — Les courbes aimantation-température accusent une non-homogénéité remarquable. Mais on peut homogénéiser les alliages par recuit. Les courbes des alliages recuits appartiennent à la classe A, sauf celle de l'échantillon à 45 o/o at. de Pt qui appartient à la classe C. Les courbes des alliages trempés ont le même aspect que celles des alliages recuits.

Le tableau XV donne l'ensemble des résultats. Les données sur les alliages trempés sont portées pour chacun en deuxième ligne.

TABLEAU XV

Alliages préparés par	Synthèse t	Synthèse τ	σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	$\Theta^0_f K$	Différence
Manders	4,24	1,32								(588) 593	5
»	7,37	2,34								(575) 579	4
Marian	12,0	3,94	»							(594) 599	5
Manders	12,45	4,10								(538) 543	5
										(537) 544	7
»	24,94	9,11	37,74	43,02	43,35	1,148	38	45	2,74	(515) 518	3
										(512) 518	6
Marian	42,65	18,27	23,03	31,57	32,20	1,398	44	72	2,39	395) 397	2
			23,38	31,19	31,72	1,357	15	68	2,36	(398) 401	3
»	52,59	25,0	—	22,43	23,10	—	—	74	1,90	(281) 288	7
			16,42	25,98	27,09	1,650	22	93	2,20	(355) 359	4
»	61,91	33,0	—	18,78	19,52	—	—	19	1,80	(269) 274	5
			—	19,83	20,32	—	—	46	1,87	(286) 299	13
»	68,0	39,98	—	12,98	13,98	—	—	86	1,39	(203) 211	8
			—	13,89	15,11	—	—	27	1,60	(223) 228	5
»	73,13	45,0	—	—	—	—	—	—	—	— —	—
			—	9,51	11,67	—	—	20	1,24	(174) 202	28

Pour les alliages de faible concentration en Pt jusque vers 20 o/o at. de Pt, les points de Curie de l'état recuit ou trempé ne diffèrent pas sensiblement. L'ensemble est très dispersé, mais on peut tracer une droite qui, prolongée, donne la formule Ni^3Pt^3 (fig. 22). L'alliage à 25 o/o at. de Pt a des propriétés curieuses. La courbe aimantation-tempé-

rature, de l'alliage recuit, indique un point de Curie vers 288° K. et un autre, plus élevé, vers 350° K. L'alliage trempé, par contre, donne un seul point de Curie situé à 359° K. Ce dernier est donc situé plus haut. On pourrait se rendre compte de ce fait en admettant que l'alliage à 25 o/o at. de Pt recuit forme une surstructure, tandis que par la trempe on garde l'état statistique des hautes températures. Alors le plus élevé des deux points de Curie de l'état recuit s'expliquerait par un reste de répartition statistique.

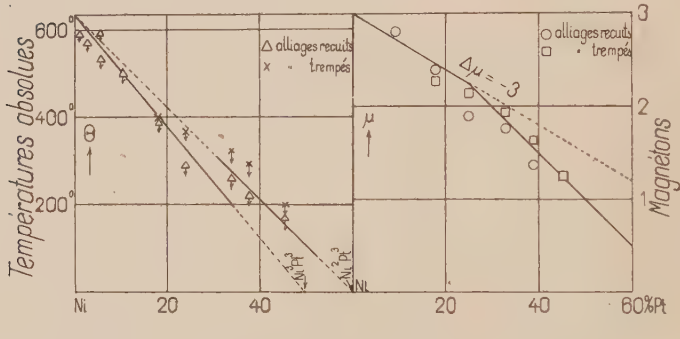

Fig. 22. — Points de Curie et moments moyens des nickel-platine.

A partir de 25 o/o at. de Pt, les points de Curie des alliages trempés sont situés au-dessus de ceux des alliages recuits, mais la différence est plus petite que dans le cas de cet alliage. Les points des alliages recuits se placent sur une droite qui, prolongée vers l'axe des abscisses, définit la formule Ni^2Pt^3. Il s'ensuit que le platine dissous dans le nickel entre 30 et 50 o/o at. de Pt se comporterait comme le cuivre. D'autre part, on constate que la variation des points de Curie accuse une discontinuité dans la région de 25 o/o at. de Pt. Les points de Curie des alliages trempés contenant plus de 25 o/o at. de Pt se placent au voisinage de la droite des alliages recuits.

B. *Moments atomiques.* — Les moments atomiques moyens des alliages recuits ou trempés s'abaissent linéairement en fonction du titre en métal ajouté, jusqu'au voisinage de la concentration de 25 o/o at. de Pt. Cette droite prolongée coupe l'axe des titres à 100 o/o at. de Pt. L'alliage à 25 o/o at. de Pt possède, à l'état recuit, un moment différent de celui de l'état trempé. Ce qui est plus curieux, c'est que le moment de l'alliage à 25 o/o at. de Pt à l'état trempé se range sur la droite initiale des moments, tandis que le moment de l'alliage recuit est situé plus bas.

La droite initiale des moments indique que le platine se dissout dans le nickel sans apporter aucun moment, cas tout à fait exceptionnel dans les alliages du nickel. Il semble que le moment du nickel dans l'alliage se conserve jusqu'à des titres plus élevés que ne le fait le champ moléculaire. Le platine est destructeur du champ moléculaire et simplement lacunaire pour le moment. L'inclinaison de la droite représentative des moments est $\Delta\mu = -3$. Remarquons que Sadron a trouvé pour le platine dissous dans le cobalt 3 μ_w, ce qui montre que le platine se comporte différemment dans les deux cas.

Le moment de l'alliage à 25 o/o at. de Pt recuit, pourrait être attribué à une surstructure : un cube simple de Pt dans un cube à face centrée de l'alliage Ni^3Pt.

Les moments atomiques des alliages plus riches en Pt, trempés, se placent sur une autre droite qui, prolongée, coupe d'un côté l'ordonnée au-dessus du moment du nickel, de l'autre côté l'axe des titres vers 70 o/o at. de Pt. L'inclinaison de cette droite serait $\Delta\mu = -5$. La variation du moment des alliages recuits contenant plus de 25 o/o at. de Pt est irrégulière. Il semble que les phénomènes dans cette région des concentrations soient dus à des causes complexes.

Il résulte que la variation des points de Curie et celle des moments atomiques moyens des Ni-Pt sont différents. Par

l'extrapolation de la droite initiale des moments on obtient comme alliage de moment nul le platine pur, tandis que les points de Curie indiquent comme titre de l'alliage de point de Curie au zéro absolu : Ni^3Pt^3.

Les nickel-or.

§ 52. — Il m'a paru intéressant de compléter ces expériences par l'étude des Ni-Au, d'une part parce que l'or appartenant à la première colonne du système périodique comme le cuivre on s'attend à des résultats simples, d'autre part ces alliages forment aux hautes températures une série continue des solutions solides.

Certains de ces alliages avaient été préparés par Sadron et par Manders pour leurs études ferro- ou paramagnétiques. J'ai complété la série en préparant cinq nouveaux alliages. L'or employé est physiquement pur et provient de la maison Marret, Bonin, Lebel et Guieu de Paris. J'ai préparé des petits culots de 2 à 5 g. Les analyses de quelques échantillons ont été faites par la maison nommée ci-dessus.

§ 53. **Discussion des résultats.** — Les courbes aimantation-température des alliages recuits contenant jusqu'à 5,42 o/o at. d'or peuvent être classées dans la catégorie A ; celles des alliages plus riches en or appartiennent à la classe B ou C. Les courbes des alliages trempés sont bien homogènes, elles appartiennent à la classe A, sauf celle de l'échantillon à 16,56 o/o at. d'or qui appartient à la classe B.

Les résultats des mesures sont réunis dans le tableau XVI.

Les points de Curie des alliages recuits s'abaissent jusque vers 5 o/o at. d'or et ensuite ils restent constants à 590° K. environ. Le point de Curie de l'alliage à 5,24 o/o at. d'or qui est situé plus bas semble indiquer que l'alliage se trouve à l'état trempé. La région de la solution solide à la tempéra-

Tableau XVI

Alliages préparés par	Synthèse		Analyse		σ_{290}	σ_{77}	σ_0	$\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$	a_{290}	a_{77}	μ	Θ_f^0K		Différence
	t	τ	t	τ										
Sadron	—	—	2.95	0.9								(615)	621	6
Manders	5,81	1,81	—	—								(611)	615	4
»	10,49	3,38	—	—	46.62	50,73	51,63	1.107	16	83	2.90	(590)	594	4
»	16.14	5.42	—	—	43,15	47.32	48,12	1,115	21	90	2.83	(565)	571	6
					43.09	47.28	48,02	1,115	16	100	2,81	(565)	571	6
Marian	29,77	11,2	—	—	35,92	39.04	39,25	1,093	51	100	2,59	(578)	591	13
					32.76	37,49	38,0	1,160	26	124	2,48	(489)	499	10
»	40,0	16.56	—	—	30,24	32.58	32,94	1.089	61	104	2.38	(571)	590	19
					23.34	29,72	30,21	1.294	22	164	2,18	(427)	441	14
»	52,84	25.0	52,0	24.38	23.82	25.63	25.74	1.081	69	132	2.13	(586)	598	12
					—	18.78	19.24	—	—	160	1,58	(310)	318	8
»	59,02	30	58,60	29,64	20,54	22,04	22,18	1.080	—	163	1.97	(586)	601	15
					—	14,35	15,39	—	—	—	1.33	(263)	270	7
»	69,14	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(577)	599	12
												—	137	—

ture ordinaire est par conséquent assez limitée, elle ne dépasse pas 5 o/o at. d'or. La variation initiale des points de Curie est linéaire (fig. 23), la droite prolongée coupe l'axe des titres vers 60 o/o at. d'or, c'est-à-dire vers la formule Ni^2Au^3, analogue à Ni^2Cu^3.

J'ai ramené à la température ordinaire l'état de solution solide existant aux hautes températures en trempant les alliages plus riches en or. Les points de Curie des alliages trempés s'alignent assez bien avec ceux des alliages recuits

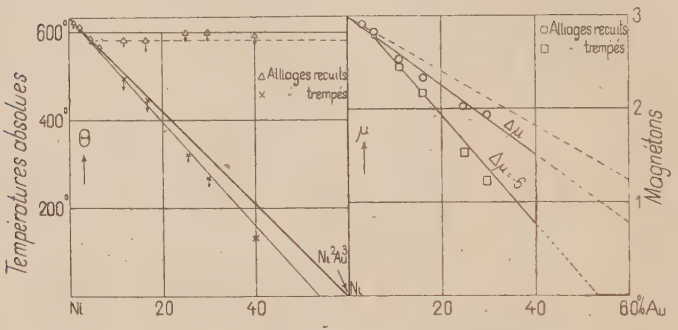

Fig. 23. — Points de Curie et moments moyens des nickel-or.

de la première région. Cependant, l'ensemble des points des alliages recuits et trempés sont mieux compatibles avec une droite qui s'extrapole vers 53 o/o at. d'or. On peut donc déduire pour l'alliage de point de Curie au zéro absolu la formule Ni^2Au^3 avec une tendance vers Ni^3Au^3.

B. *Moments atomiques.* — J'ai étudié la saturation absolue de six alliages à l'état recuit ou à l'état trempé. Les deux premiers moments se placent sur une droite qui s'extrapole vers 100 o/o d'or, en désaccord avec les points de Curie. On pourrait se rendre compte de cette différence en admettant qu'à la température où l'on mesure les points de Curie on a une solution solide, tandis qu'aux basses températures, où l'on effectue les mesures des moments, le domaine de la solution solide pourrait être plus petit ou même zéro.

Cette interprétation, qui m'a été suggérée par M. R. Forrer, paraît confirmée par les moments atomiques des alliages recuits contenant plus de 5,42 o/o at. d'or. Ces moments se placent sur une droite qui se prolonge vers 85 o/o at. d'or environ, titre très voisin de la limite de la solution solide du côté de l'or. Cette variation indique l'existence de deux phases, la première étant la limite de solution solide du côté du nickel et l'autre celle du côté de l'or.

Les moments des alliages trempés dans lesquels l'or se trouve en solution solide, comme le prouve la variation des points de Curie, donnent une variation rectiligne avec le titre. Mais il est étonnant que cette variation ne continue pas celle de la première région (o à 5 o/o at. d'or). La tension intérieure de l'état trempé pourrait en être la cause.

Dans l'état trempé de l'alliage, la variation du moment s'extrapole d'ailleurs à peu près vers le même alliage sans moment (environ 53 o/o at. d'or) comme la variation des points de Curie. La pente de la droite des moments n'atteint pas tout à fait $\Delta\mu = -6$.

CHAPITRE III

Conclusions.

§ 54. **Vue d'ensemble des résultats.** — Je réunirai dans ce qui suit les résultats obtenus dans ce travail. Je donne dans le tableau XVII, pour chaque série d'alliages, la pente $\Delta\mu$ de la droite des moments moyens ; ensuite la formule $Ni^{x}Me^{3}$ déterminée par les points de Curie et la formule $Ni^{y}Me^{3}$ déterminée par les moments. Ces formules, on l'a

TABLEAU XVII

Alliage étudié	$\Delta\mu$	$Ni^{x}Me^{3}$ déterminé par Θ_f	$Ni^{y}Me^{3}$ déterminé par μ	χ	Moment de l'élément dissous y
Ni-Cu	— 5	$Ni^{2}Cu^{3}$	$Ni^{2}Cu^{3}$	2	2
Ni-Au	— 5 ou	$Ni^{2}Au^{3}$ ou	$Ni^{2}Au^{3}$ ou	2 ou	2 ou
Ni-Zn	— 6	$Ni^{3}Au^{3}$	$Ni^{3}Au^{3}$	3	3
Ni-Al	— 10	$Ni^{7}Zn^{3}$	$Ni^{7}Zn^{3}$	7	7
Ni-Ti	— 15	$Ni^{10}Al^{3}$	$Ni^{12}Al^{3}$	12	10
Ni-Si	— 19 ou	incertain	$Ni^{16}Ti^{3}$ ou	incertain	16 ou
Ni-Sn	— 20	$Ni^{16}Si^{3}$	$Ni^{17}Ti^{3}$	16	17
Ni-V	— 20	$Ni^{17}Sn^{3}$	$Ni^{16}Si^{3}$	17	16
Ni-Sb	— 26 ou	$Ni^{23}V^{3}$ ou	$Ni^{17}Sn^{3}$	23 ou	17
Ni-Cr	— 27	$Ni^{24}V^{3}$	$Ni^{23}V^{3}$ ou	24	23 ou
Ni-Mo	— 25	$Ni^{20}Sb^{3}$	$Ni^{24}V^{3}$	20	24
Ni-W	— 22	$Ni^{17}Cr^{3}$	$Ni^{22}Sb^{3}$	17	22
Ni-Mn	— 30	$Ni^{27}Mo^{3}$	$Ni^{19}Cr$	27	19
Ni-Ru	— 30	$Ni^{27}W^{3}$	$Ni^{27}Mo^{3}$	27	27
Ni-Pd	+ 12	$Ni^{2}Mn^{3}$	$Ni^{27}W^{3}$	2	27
Ni-Pt	— 14	$Ni^{11}Ru^{3}$	—	11	(+ 15)
	0	—	$Ni^{11}Ru^{3}$	—	11
	— 3	$Ni^{3}Pt^{3}$	—	3	(+ 3)
					0

déjà dit, indiquent le titre atomique auquel tombe à la valeur zéro le point de Curie ou le moment. Pour la droite des moments, le coefficient 3 donné au nickel a l'avantage de donner par le coefficient de l'autre métal le moment déterminé sur l'axe à 100 o/o de ce métal en magnétons de Weiss. Le coefficient 3 introduit de même dans la formule de l'alliage de point de Curie nul, permet de comparer plus facilement les deux phénomènes.

§ **55. Courbe des pentes.** — Dans la fig. 24 sont représentées les pentes $\Delta\mu$ contenues dans le tableau XVII, en fonction du nombre atomique de l'élément dissous, quand cet élément appartient à la ligne horizontale qui va de K à Ni. Les éléments d'autres lignes sont placés à l'abscisse de l'élément de même colonne dans la famille K à Ni. J'y ai ajouté les valeurs de $\Delta\mu$ pour le fer (+11) et pour le cobalt (+6) dissous dans le nickel, données par Forrer (6). On constate que toutes les pentes sont négatives, sauf celles du Mn, Fe, et Co qui sont positives et celle du Pd qui est nulle. Les pentes, à partir du cuivre jusqu'au molybdène, sont situées sur une droite (branche de gauche). Les pentes représentées par cette droite sont des multiples entiers de 5 μ_w, ce qui montre que la diminution du moment du nickel par électron ajouté est de 5 magnétons de Weiss, soit d'un magnéton de Bohr.

Sur la branche de la droite se placent d'abord les pentes du V, Cr, et du Ru, qui ne sont pas des multiples entiers de 5 μ_w. Le V, le Cr et le Ru donneraient une différence de 4 μ_w entre deux pentes consécutives. Les autres éléments Pt, Pd, Co, Fe et Mn se placent sur une courbe continue qui n'a pas de signification simple.

§ **56. Courbe des moments.** — Dans la fig. 25 sont représentées les valeurs des moments (y) des éléments dissous dans le nickel, données par la mesure des moments moyens,

en fonction de leur nombre atomique (cercles), de la même manière que dans la fig. 24.

Puisque j'ai constaté dans la plupart des cas l'identité de la formule $Ni^{x}Me^{3}$ donnée par l'alliage à point de Curie

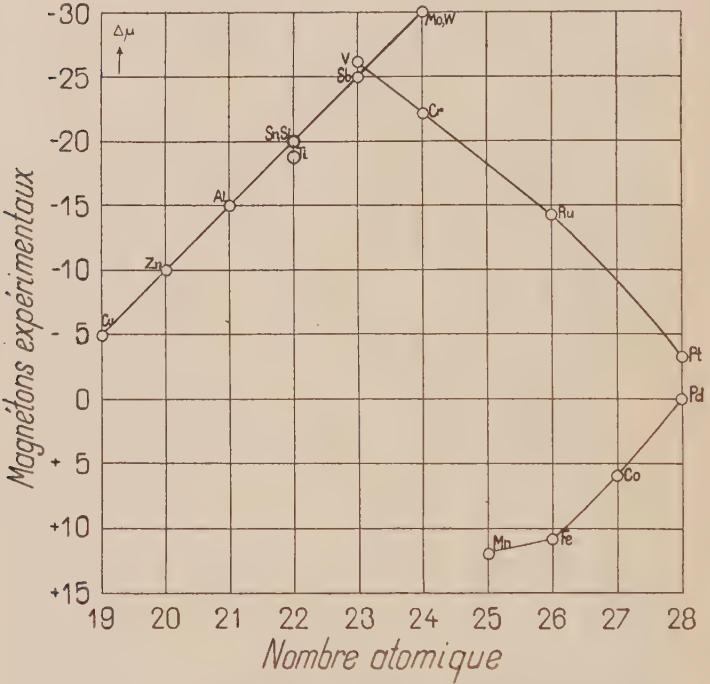

Fig. 24. — Pentes $\Delta\mu$ en fonction du nombre atomique des éléments dissous dans le nickel.

nul avec la formule $Ni^{y}Me^{3}$ donnée par l'alliage au moment nul, la mesure des points de Curie donne une méthode indépendante pour la détermination de cette formule. On peut donc, avec un certain droit, représenter les valeurs x dans la même fig. 25 (triangles).

En général, il y a un bon accord avec les résultats de Sadron (2) pour les moments. Toutefois, on constate des

différences en quelques cas. La valeur de 18 magnétons, donnée par cet auteur pour le Sn, semble trop élevée ; j'ai obtenu 17 μ_w pour le moment du Sn et même 16 μw pour le Si et le Ti. L'ensemble des mesures donne pour l'antimoine 22 μ_w au lieu de 24,4 μ_w indiqués par Sadron. J'ai trouvé une différence plus accentuée entre les valeurs des moments données par Sadron et les miennes, dans le cas du

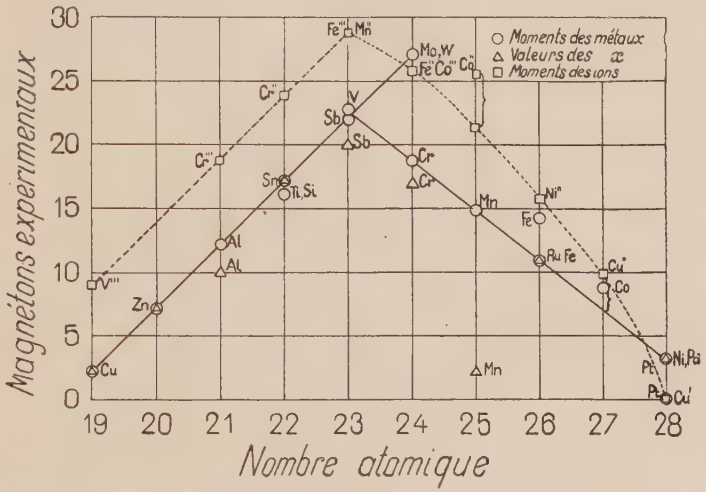

Fig. 25.

Mo et du W ; au lieu de 19 μ_w donnés par cet auteur, j'ai trouvé pour ces éléments 27 μ_w. Je signale encore que les moments du Cu, Cr, Mn, Ru, Fe, Co et Pd figurés sur ce graphique sont ceux déterminés par Alder (1) et par Sadron (2).

Branche ascendante. — Dans la branche ascendante, les moments atomiques se placent assez bien sur une droite qui joint le moment du Cu (2 μ_w) à celui du Mo (27 μ_w). Cette droite diffère un peu de la droite tracée par Sadron, qui joint le point représentatif du Cu à celui de V. La nouvelle

droite met en évidence la différence de 5 magnétons de Weiss, soit 1 magnéton de Bohr, entre les moments de deux éléments consécutifs du système périodique. On constate des petits écarts de la droite, seulement pour le Si et le Ti et pour les valeurs de x de Sn et Al déterminées par les points de Curie. La droite de Sadron s'arrête au V tandis que la nouvelle droite se prolonge jusqu'au Mo et la branche descendante paraît partir du V. Du point de vue théorique, les résultats, de cette partie du système périodique des éléments, sont en bon accord avec les interprétations de Dorfman et de Stoner, la variation du moment atomique par électron ajouté étant d'un magnéton de Bohr.

Branche descendante. — Les mesures très précises effectuées par Sadron dans cette région ont montré une diminution du moment selon un taux de 4 magnétons de Weiss. Ces résultats ne sont que très peu modifiés par le présent travail. Le moment du Mo et celui du W appartiennent à la branche ascendante, tandis que celui du V semble se placer sur la branche descendante. L'écart de la valeur de x du Cr déterminée par les points de Curie pourrait être attribué à la non-homogénéité des alliages, mais les cas du Mn, Pd et Pt montrent que les phénomènes dans cette région du système périodique sont très complexes.

Remarquons enfin la parenté entre la marche de la courbe des moments atomiques des éléments et celle des moments des ions de Cabrera (fig. 25, traits interrompus) pour la famille du fer. On constate surtout un parallélisme frappant dans la branche ascendante, les moments des ions étant de 6 ou 7 magnétons de Weiss plus élevés que ceux des métaux.

§ **57. Conclusions générales.** — Au cours du présent travail, je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° Dans les alliages à solutions solides du nickel avec un élément non ferromagnétique, le point de Curie *s'abaisse* en

fonction du titre en élément ajouté. Cette règle est générale.

2° La variation du point de Curie avec la teneur en métal dissous est linéaire ou presque linéaire, sauf pour les Ni-Pd où la courbe obtenue a une allure parabolique.

La prolongation de la droite des points de Curie vers l'axe des titres permet de déterminer l'alliage dont le point de Curie est situé au zéro absolu. Cet alliage peut s'exprimer par la formule $Ni^{x}Me^{3}$.

3° La variation du moment atomique moyen dans les solutions solides du nickel, en fonction du titre en métal ajouté, est aussi linéaire ou presque linéaire, sauf pour les Ni-Mn et Ni-Pd.

Par la prolongation de la droite des moments vers l'axe des titres on obtient le titre de l'alliage de moment nul, que l'on peut représenter par la formule $Ni^{y}Me^{3}$.

4° Dans la majorité des cas étudiés, j'ai trouvé une marche parallèle entre la variation du point de Curie et celle du moment atomique moyen. La formule $Ni^{x}Me^{3}$ donnée par les points de Curie est très souvent identique à $Ni^{y}Me^{3}$ des moments, c'est-à-dire $x = y$.

5° Les éléments situés entre la partie gauche du système périodique, dissous dans le nickel, abaissent le moment atomique de celui-ci d'un magnéton de Bohr par électron de valence ajouté. Ce résultat a été signalé par Sadron (2) comme compatible avec ses mesures et se trouve confirmé et étendu à Ni-Mo, Ni-W par le présent travail.

Du point de vue théorique, ce résultat confirme l'interprétation de Dorfman et de Stoner.

6° Dans le cas des éléments situés dans la partie droite du système périodique, j'ai trouvé de nouvelles exceptions à la loi des colonnes établies par Sadron (cas des Ni-Cr et Ni-Mo). De même la variation du point de Curie est parfois différente de celle du moment moyen (cas du Ni-Cr, Ni-Mn, Ni-Pt et Ni-Pd). En général, les phénomènes semblent ici bien complexes.

7° En poussant les mesures des points de Curie jusqu'aux basses températures, j'ai pu déterminer les points de Curie situés très bas comme ceux des limites des solutions solides des Ni-Al, Ni-Sb et Ni-Si.

8° Pour les Ni-Pt à 25 o/o at. Pt, une différence de l'état à haute et à basse température a été établie, tant par les points de Curie que par les moments atomiques. Il s'agit probablement d'une surstructure.

Ce travail a été fait à l'Institut de Physique de Strasbourg, sous la direction de M. Pierre Weiss, membre de l'Institut. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma respectueuse et profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et pour le vif intérêt qu'il a pris à mon travail.

Je prie M. R. Forrer, maître de recherches, qui m'a guidé dans mon travail d'accepter ici mes vifs remerciements.

Je remercie également M. Fallot, chargé de recherches, qui m'a aidé de son expérience, ainsi que tout le personnel du laboratoire.

C'est pour moi un agréable devoir de remercier aussi le Conseil de la Faculté des Sciences de Cluj, et tout particulièrement M. le professeur A. Maior, directeur de l'Institut de Physique théorique et appliquée, pour l'intérêt et les facilités qu'ils m'ont données pour réaliser le présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Alder. — *Thèse*, Zürich (1916).
2. Sadron. — *Thèse*, Strasbourg (1932).
3. Weiss et Forrer. — *Ann. de Phys.* [10], **12** (1929).
4. Peschard. — *Thèse*, Strasbourg (1925).
5. Fallot. — *Thèse*, Strasbourg (1935).
6. Forer. — *J. de Phys. Rad.* [7], **1** (1930).
7. Néel. — *Thèse*, Strasbourg (1932).
8. Dorfman. — *Phys. Zft. der Sowiet.*, Bd. **3**, Heft 4 (1933).
9. Stoner. — *Proc. Leeds Phil. Soc. i.*, 1926 ; *Phil. Mag.*, **10** (1930), 27.
10. Forrer. — *J. de Phys. Rad.* ([7], **1** (1930), 49.
11. Chevenard. — *Chaleur et Industrie* (juillet 1923).
12. Forrer. — *J. de Phys. Rad.* [7], **4** (1933), 109.
13. P. Curie. — *Ann. de Chimie et de Phys.* (1895).
14. Ribaud. — *Bulletin de la Direction des inventions* (mars 1922, janvier 1923) ; *J. de Phys. Rad.* [6], **4** (1923), 185.
15. Forrer et Marian. — *J. de Phys. Rad.*, [7], **5** (1934), 617.
16. Forrer. — *J. de Phys. Rad.* [6], **10** (1929), 247.
17. P. Weiss. — *J. de Phys. Rad* [4], **9** (1910), 373.
18. P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. de Phys.* [10], **5** (1926), 153.
19. F. Bloch. — *Z. f. Phys.*, **61** (1930), 206.
20. Manders. — *Ann. de Phys.* [11], **5** (1936), 167.
21. Kaya et Kussmann. — *Z. f. Phys.*, **72** (1931), 293.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Sur le rôle des électrons de valence dans les réseaux cristallins des alliages.

VU ET APPROUVÉ :

Strasbourg, le 27 mars 1936,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. DANJON.

Strasbourg, le 30 mars 1936.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

J. DRESCH.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD